

SÉRIE : E
N° D'ORDRE : 85

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE CLERMONT-FERRAND

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Jean-Pierre BESSE

Ingénieur-Chimiste E. N. S. C. C.

Licencié ès Sciences

PREMIÈRE THÈSE :

SUR QUELQUES DÉRIVÉS DES FLUORURES DE CÉRIUM III OU IV :
COMPOSÉS DÉFINIS ET PHASES NON STœCHIO MÉTRIQUES

DEUXIÈME THÈSE :

" Propositions données par la Faculté "

Soutenues le 8 Mai 1968 devant la commission d'examen

M. A. CHRETIEN - *Président d'Honneur*

M^{lle} G. BERTHET - *Présidente*

MM. R. KOHLMULLER }
M. CAPESTAN } *Examineurs*

SÉRIE : E
N° D'ORDRE : 85

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE CLERMONT-FERRAND

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Jean-Pierre BESSE

Ingénieur-Chimiste E. N. S. C. C.

Licencié ès Sciences

PREMIÈRE THÈSE :

SUR QUELQUES DÉRIVÉS DES FLUORURES DE CÉRIUM III OU IV :
COMPOSÉS DÉFINIS ET PHASES NON STœCHIO MÉTRIQUES

DEUXIÈME THÈSE :

" Propositions données par la Faculté "

Soutenues le 8 Mai 1968 devant la commission d'examen

M. A. CHRETIEN	-	<i>Président d'Honneur</i>
M ^{lle} G. BERTHET	-	<i>Présidente</i>
MM. R. KOHLMULLER	}	<i>Examineurs</i>
M. CAPESTAN		

FACULTE des SCIENCES

Doyen : M. SAUREL J.
 1er Assesseur : M. KOHLMULLER R.
 2ème Assesseur : M. RAOULT G.

PROFESSEURS

M. RAMBAUD R.	Chimie	T
M. BLANC E.	Mécanique rationnelle	T
M. ROQUES M.	Géologie	T
M. LAPADU--HARGUES P.	Minéralogie	T
M. LUTZ H.	Biologie animale	T
M. RAOULT G.	Physique	T
M. CHAMPAGNAT P.	Physiologie végétale	T
M. DUPLESSIS-KERGOMARD A.	Chimie	TP
M. AVAN L.	Physique expérimentale	T
M. PARIAUD J.C.	Chimie physique	T
Mme HENNEQUIN F.	Mathématiques	T
Mle BERTHET G.	Physique	TP
M. LOISEAU J.	Botanique	T
M. COMBE R.	Physique	TP
M. de PUYTORAC P.	Zoologie	T
Mme AVAN M.	Physique	TP
Mle DONDON M.L.	Chimie physique	TP
M. DELOST P.	Physiologie animale	TP
M. SAUREL J.	Physique	TP
M. VIALIARD A.	Chimie	TP
M. KOHLMULLER R.	Chimie Minérale	T
M. GUILLAUME M.	Algèbre	T
M. COMBE Jean	Physique générale	T
M. HENNEQUIN P.L.	Mathématiques appli-	T
M. L'HERITIER	Génétique. quées	T

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M. PETERLONGO J. M.	Géologie
M. BAILLAUD L.	Botanique
M. VESSIERE R.	Chimie
M. BATHIER M.	Physique
Mlle DUCHER S.	Chimie
M. FALGAS M.	Mathématiques
M. ROCHE J.E.	Physique
M. MARTINET P.	Chimie
M. MAISONNEUVE J.	Géologie
M. CAPESTAN M.	Chimie
M. LENOIR M.	Mathématiques
M. THOMAS J.	Physique

MAITRES DE CONFERENCES

M. BERNARD M.	Physique
M. JOYON L.	Zoologie
M. ISABELLE D.	Physique
M. CAUBERE P.	Chimie
M. SOULAGE R.	Géophysique générale
M. DUFAURE J.P.	Biologie animale
M. COURDURoux J.C.	Zoologie
M. ARIBAUD F.	Mathématiques
M. GRAIN J.	Zoologie
M. JEAN C.	Physiologie animale

CHARGES D'ENSEIGNEMENT

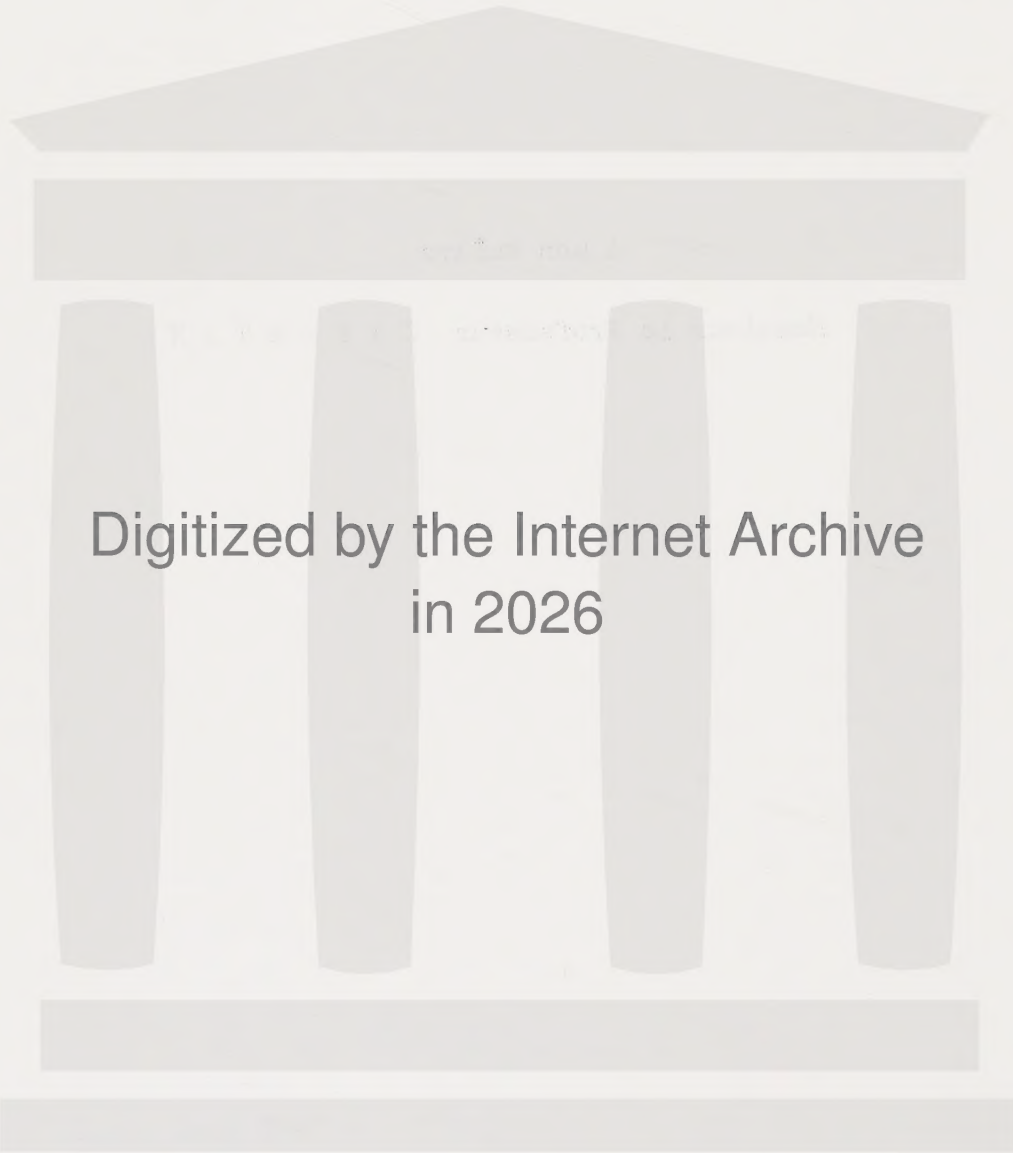
M. CHADEYRAS M.	Mathématiques
M. BADRIKIAN A.	Mathématiques
Mme BESSERRE A.M.	Mathématiques
M. BOILLAT G.	Mathématiques
M. LE THANH Phong	Mathématiques

ATTACHEE PRINCIPALE

Mme CHOPART M.L.

A mon Maître

Monsieur le Professeur C A P E S T A N



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546608_0008

A MES PARENTS

A MA FEMME

A MA FILLE

Ce travail a été effectué au laboratoire de Chimie Minérale 2 sous la direction de M. le Professeur CAPESTAN. Que mon maître trouve ici l'expression de ma profonde gratitude pour les conseils fructueux et les encouragements bienveillants qu'il n'a cessé de me prodiguer.

M. le Professeur CHRETIEN de la Faculté des Sciences de PARIS, Melle BERTHET et M. KOHLMULLER, Professeurs à la Faculté des Sciences de CLERMONT-FD m'ont fait le grand honneur de faire partie du jury de cette thèse. Je les prie de bien vouloir agréer l'expression de ma respectueuse reconnaissance.

Je remercie également tous mes camarades de laboratoire pour l'esprit d'entraide dont ils ont fait preuve.

Mes remerciements s'adressent enfin au Centre National de la Recherche Scientifique qui m'a permis d'accomplir ce travail dans les meilleures conditions.

INTRODUCTION

=====

L'extrême électronégativité du fluor, encore plus marquée que celle de l'oxygène, lui permet de réagir avec la plupart des éléments. Aussi connaît-on une grande variété de composés minéraux fluorés, dont les structures et les propriétés sont, comme celles des oxydes, très diversifiées. Le nombre de publications concernant les fluorures s'accroît chaque année. La multitude de représentants connus fait des fluorures un domaine de choix pour des tentatives de systématisation. Ainsi KLETT (1) et HOPPE (2), inventoriant les fluorures ternaires connus, proposent une classification empirique en fluorures complexes et fluorures doubles sur la base de leur structure cristalline.

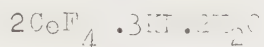
Un autre domaine attire de nombreuses équipes de chercheurs : la chimie des terres rares. Des travaux systématiques sur la série des lanthanides permettent, là encore, des comparaisons intéressantes.

Il était donc tentant de situer un travail de recherche à l'intersection de ces deux domaines privilégiés, c'est-à-dire de le consacrer à l'étude des fluorures de terres rares.

Nous avons choisi de travailler sur le cérium qui existe sous deux états de valence III et IV, ce qui pouvait conduire à d'intéressantes comparaisons, et avons limité notre travail à l'étude de divers fluorures ternaires.

La chimie des composés fluorés du cérium, et des autres terres rares, date de la fin du siècle dernier. Ainsi en 1896, MOISSAN préparait les trifluorures anhydres par action du fluor sur le métal à l'incandescence (3) ou du fluor sur le carbure (4 - 5).

En 1909 RILBACH et KILIAN (6) obtenaient. en solution des fluorures doubles de cérium IV tels que :



Plus récemment le tétrafluorure de cérium a été préparé par action du fluor sur le fluorure trivalent (7 - 8).



Ces dernières années surtout, il est paru de nombreux mémoires concernant les fluorures ternaires.

En ce qui concerne les composés de cérium IV, HOPPE et RODDER (9 -10) ont obtenu des dérivés du type MCeF_5 , M_2CeF_6 et M_3CeF_7 par fluoration d'un mélange de chlorure alcalin et de dioxyde de cérium. TALIPOV et ses collaborateurs (11 - 12) retrouvaient ces dérivés à l'occasion d'études de solubilité dans les systèmes $\text{CeF}_3\text{-MF-H}_2\text{O}$. D'autre part, pendant notre travail, KELLER et SALZER (13) annonçaient la préparation de Sr et PbCeF_6 par réaction de CeF_4 sur MF_2 en solution aqueuse.

Relativement au cérium III, diverses études (14 à 17) concernant les systèmes CeF_3 -fluorures alcalins mettaient en évidence deux sortes de composés : MCeF_4 ($\text{M} = \text{Na et K}$) et M_3CeF_6 ($\text{M} = \text{K, Rb et Cs}$)

Les fluorures divalents de structure fluorine, au contraire dissolvent CeF_3 en quantité non négligeable comme le montrent diverses études (18 - 19 - 20) et comme le confirme une étude d'ensemble toute récente des systèmes $\text{TrF}_3\text{-MF}_2$ (21). Enfin SOBOLEV (22) signale un minéral :

"la gagarinite" fluorure quaternaire de terre rare de composition approximative NaCaTrF_6 .

Selon la classification de HOPPE nous pouvions penser obtenir des fluorures complexes avec CeIV et, au contraire, des fluorures doubles avec CeIII .

Les solutions solides prévisibles de CeF_3 dans les fluorures divalents nous paraissaient aussi justifier une étude systématique dans le but de déterminer leur étendue, l'évolution des paramètres de maille et le mode de substitution. L'existence d'oxyfluorures de terres rares possédant également une structure cubique type fluorine, suggérait d'étendre cette étude aux produits formés par réaction de CeF_3 avec les oxydes. Le fait enfin que divers fluorures de terres rares donnent avec NaF ou KF des composés équimoléculaires de structure fluorine nous invitait à rechercher l'existence de phases fluorines dans les ternaires $\text{CeF}_3 - \text{MF}_2 - \text{M}'\text{F}$

Nous pensions ainsi recueillir des données permettant d'apprécier les facteurs qui conditionnent l'existence de phases aussi largement non stoechiométriques et leur étendue.

Notre travail peut se diviser en trois parties principales :

- 1 - Préparation et étude de quelques fluorocérates IV nouveaux afin de compléter la série des composés déjà connus : fluorocérate d'ammonium et composés $\text{M}_{\text{II}}\text{CeF}_6$. (M_{II} = alcalino-terreux).
- 2 - Etude des systèmes binaires CeF_3 - fluorures monovalents ou fluorures divalents et ternaires $\text{CeF}_3 - \text{MF}_2 - \text{M}'\text{F}$
- 3 - Etude des phases non stoechiométriques dans les systèmes CeF_3 - oxydes sulfures et sélénures.

MODE OPERATOIRE et TECHNIQUES d'ETUDE

1) Produits utilisés

a) Fluorures :

Les fluorures alcalins et alcalino-terreux sont des produits commerciaux de pureté supérieure à 99 %. L'acide fluorhydrique - solution aqueuse à 40 % - est un produit "Prolabo" R P. Le trifluorure de brome BrF_3 pureté garantie, provient de "Matheson".

CeF_3 : est obtenu à partir du chlorure $\text{CeCl}_3 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ par addition d'une solution aqueuse à 40 % d'acide fluorhydrique. Le fluorure qui précipite est déshydraté sous vide à 400°C : pureté : 99,7%

b) Oxydes :

Les oxydes utilisés : CeO_2 , ThO_2 , Ce_2O_3 , La_2O_3 , Y_2O_3 , CaO et MgO sont des produits commerciaux de pureté supérieure à 99 %.

- Pr_2O_3 est préparé par réduction de l'oxyde commercial Pr_6O_{11} sous courant d'hydrogène à $1\ 000^\circ\text{C}$ pendant 8 heures.

- SrO est obtenu par calcination à $1\ 150^\circ\text{C}$ pendant 8 heures du carbonate (23) ; BaO par hydrogénation à $1\ 150^\circ\text{C}$ du peroxyde de baryum commercial

c) Sulfures et sélénieux :

Les sulfures sont des produits commerciaux de pureté de l'ordre de 97 %, les sélénieux sont préparés par réduction des sélénates, pureté 98 %. Ces produits sont conservés au dessiccateur sur anhydride phosphorique car, à l'humidité, il subissent une légère hydrolyse.

2) Préparation des fluorures ternaires

Nous avons opéré en solution pour la préparation des fluorocérates et à l'état solide pour l'étude des systèmes contenant le fluorure de cérium III.

a) en solution

1) HF solution aqueuse

Les températures n'excédant jamais 120°C les réactions sont réalisées dans des récipients en "polydifluorodichloroéthylène".

2 - BrF₃

Les mélanges de CeF₃ et chlorures ou oxydes sont chauffés en présence de BrF₃ jusqu'à ébullition. Les fluorures de cérium et des métaux alcalino-terreux sont très peu solubles dans BrF₃ (30) mais après une longue agitation 3 à 4 h à 100°C on obtient les fluorures ternaires purs. L'excès de trifluorure de brome est alors évaporé, d'abord à l'air, puis sous vide lorsqu'il reste très peu de solvant.

b) à l'état solide

Le domaine des températures de travail s'étend de 400 à 1150°C. Les réactions ont toujours lieu dans l'état solide ; il n'y a jamais fusion des produits. Les mélanges, en quantité calculée, sont pulvérisés puis pastillés sous une pression de 10 t/cm². Les températures et durées de chauffe sont choisies de façon à obtenir une réaction totale sans qu'il y ait volatilisation des produits. Lorsqu'un des constituants du mélange se sublime, nous avons opéré en ampoule scellée sous vide, ampoule de pyrex pour des températures inférieures à 600°C, ampoules de quartz pour des températures supérieures ; la température de travail est alors déterminée de façon à ce qu'il n'y ait pas attaque (ou attaque très faible) du verre ou de la silice.

Le fluorure de cérium s'hydrolysant sous l'action de la vapeur d'eau atmosphérique vers 500°C, nous avons toujours opéré sous vide. Dans chaque cas la pastille est pesée avant et après chauffage, pour contrôler qu'il n'y a pas eu volatilisation de l'un ou de l'autre des constituants.

3) Analyses

- L'ammonium est déterminé volumétriquement par la méthode de KJELDAHL.

- Le cérium est dosé par gravimétrie de CeO_2 ; l'échantillon est attaqué par l'acide sulfurique concentré, une évaporation à sec, au bain de sable, conduit au sulfate qui est repris par l'eau. Par addition d'acide oxalique à cette solution, on précipite l'oxalate qui est filtré et calciné en CeO_2 .

- Le fluor est dosé par gravimétrie de CaF_2 après dissolution de l'échantillon dans une solution de carbonate de sodium (24).

4) Technique d'Etude

a) Thermogravimétrie

Les courbes de décomposition thermique sont réalisées à l'air à l'aide d'une thermobalance ADAMEL type TH59. La vitesse de montée de température est généralement de 60°C/h. A chaque irrégularité de la courbe et à chaque palier, le produit correspondant est analysé

b) Analyse thermique différentielle

L'analyse thermique différentielle est effectuée soit sous vide, soit sous courant de gaz inerte (N_2) parfaitement desséché dans un appareil construit au laboratoire. La vitesse de montée de température est de 350°/h.

c) Radiocristallographie

Les diagrammes de poudre sont effectués avec un appareil C.G.R. dictyobloc ou tête 50, à tube scellé Industrix AC 321 à anticathode de cuivre. L'appareil est équipé d'un monochromateur à cristal de quartz courbe permettant de séparer les radiations parasites ($K\beta$ et $K\alpha_2$) et d'obtenir un foyer très fin. On utilise la radiation $K\alpha_1$ de longueur d'onde $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$.

Cet appareil est muni d'un dispositif d'enregistrement du nombre moyen d'impulsions reçues par un compteur Geiger et Muller placé à l'arrière du faisceau diffracté. On obtient ainsi un diffractogramme dans lequel l'intensité relative des raies est directement mesurable.

d) masse volumique

Elle est mesurée par pycnométrie dans l'orthoxylène. L'échantillon pulvérulent, recouvert de xylène est dégazé deux heures sous vide.

5) Précision des mesures

- Pour déterminer les paramètres de maille avec la meilleure précision, nous avons toujours utilisé un étalon interne (CaF_2 par exemple). Les raies obtenues pour les petits angles sont éliminées dans le calcul du paramètre ; en effet aux petits angles il y a une grande variation de Δd (d : distance réticulaire) pour un même $\Delta \theta$. L'erreur absolue moyenne du paramètre est $\Delta a = \pm 0,005 \text{ \AA}$

- la moyenne des mesures de masse volumique, donne, en général, une erreur absolue de l'ordre de $\Delta \rho = \pm 0,05$.

1ère partie
=====

C O M P O S E S du C E R I U M I V
=====

On connaissait des composés de CeF_4 avec les fluorures alcalins (9 - 10 - 11 - 12) de formule M_3CeF_7 , M_2CeF_6 , MCeF_5 et, pour le sodium seulement, les composés $\text{Na}_3\text{Ce}_2\text{F}_{11}$ et $\text{Na}_5\text{Ce}_3\text{F}_{17}$. Nous avons donc préparé les fluorures ternaires de cérium IV et d'ammonium. Diverses études et en particulier une étude des fluorozirconates d'ammonium (25) avaient montré que, NH_4F étant volatil, on pouvait passer par thermolyse d'un composé $(\text{NH}_4)_x \text{MF}_y$ à des composés $(\text{NH}_4)_{x-1} \text{MF}_{y-1}$, aussi avons nous étudié la décomposition thermique des fluorocérates d'ammonium obtenus pour mettre en évidence leur filiation thermique.

Aucun dérivé de CeF_4 avec les fluorures alcalino-terreux n'était connu quand nous avons entrepris notre travail, nous avons essayé d'obtenir ceux de calcium, strontium et baryum.

I - FLUOROCERATES d'AMMONIUM (26)

A) Synthèse

Dans toutes les préparations nous sommes partis d'oxyde de cérium plus ou moins hydraté fraîchement précipité car l'oxyde commercial calciné ne réagit pas. Nous les préparons soit par action de l'hydrogène fluorure d'ammonium sur l'oxyde de cérium, soit en solution dans l'acide fluorhydrique à 40 %.

1) Action de $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$ sur l'oxyde de cérium

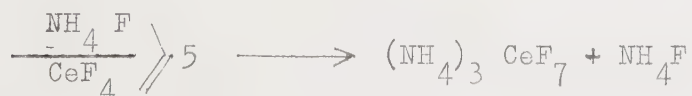
Le mélange d'oxyde de cérium et de l'hydrogénofluorure d'ammonium, broyé et homogénéisé, est chauffé 24 heures au four à 60°C jusqu'à ce que le mélange jaune devienne parfaitement blanc. Dès le début du chauffage $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$ fond et attaque l'oxyde de cérium :

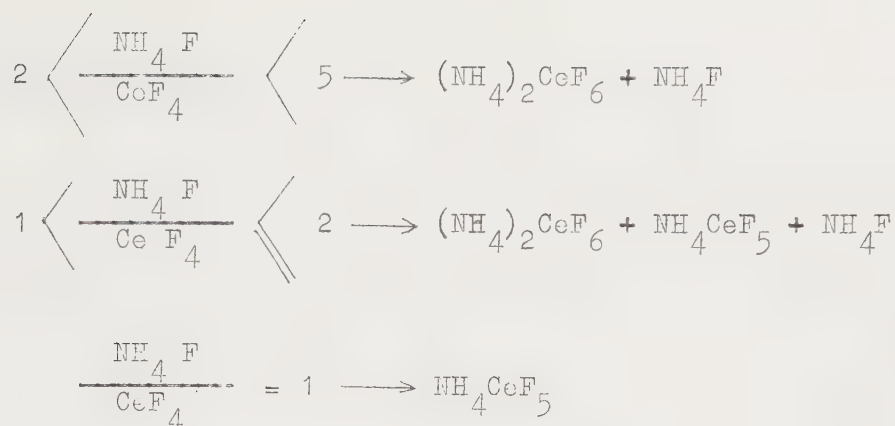


Quelles que soient les proportions des deux produits nous obtenons toujours l'heptafluorocérate d'ammonium. Si le rapport moléculaire $\frac{\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}}{\text{CeO}_2} < 5$, nous obtenons l'heptafluorocérate en mélange avec de l'oxyde de cérium non attaqué. Pour qu'il y ait réaction totale il faut donc un excès d'hydrogénofluorure d'ammonium de 20 à 25 % afin de compenser les pertes par vaporisation de HF et NH_4F . Un chauffage trop prolongé provoque, au bout de 48 heures, la décomposition du composé et il se forme un mélange de fluorocérates inférieurs.

2) Action de NH_4F sur CeF_4 en solution aqueuse

A partir du fluorure de cérium IV, plus ou moins hydraté, préparé par action de l'oxyde cérique fraîchement précipité sur une solution d'acide fluorhydrique à 40 %, et d'une solution de fluorure d'ammonium, nous avons préparé trois fluorocérates. CeF_4 est très peu soluble dans la solution d'acide fluorhydrique; aussi est-il nécessaire d'agiter le mélange 4 à 5 heures à 50°C pour qu'il y ait réaction. Selon le rapport moléculaire du fluorure d'ammonium au fluorure de cérium on obtient différents produits :





Les hepta et hexafluorocérates n'existent donc qu'en présence d'une solution de NH_4F .

Les trois produits obtenus sont blancs et insolubles dans l'eau ainsi que dans les solvants organiques courants. Toutefois un contact prolongé avec l'eau ou l'action de la vapeur d'eau provoque une hydrolyse des produits.

L'analyse des trois fluorocérates donne les résultats suivants :

		Ce %	N %	F %
$(\text{NH}_4)_3 \text{CeF}_7$	Th.	42,82	12,84	40,64
	trouvé	42,80	12,85	40,90
$(\text{NH}_4)_2 \text{CeF}_6$	Th.	48,29	9,65	39,28
	trouvé	48,30	9,65	39,46
$\text{NH}_4 \text{CeF}_5$	Th.	55,35	5,53	37,52
	trouvé	55,30	5,53	37,65

B) Etude Thermogravimétrique

La thermolyse à l'air libre de l'heptafluorocérate d'ammonium (figure 1) débute vers 108°C, donne deux cassures vers 185 et 240°C, un changement de pente vers 300°C et deux paliers de 330 à 540°C et après 740°C.

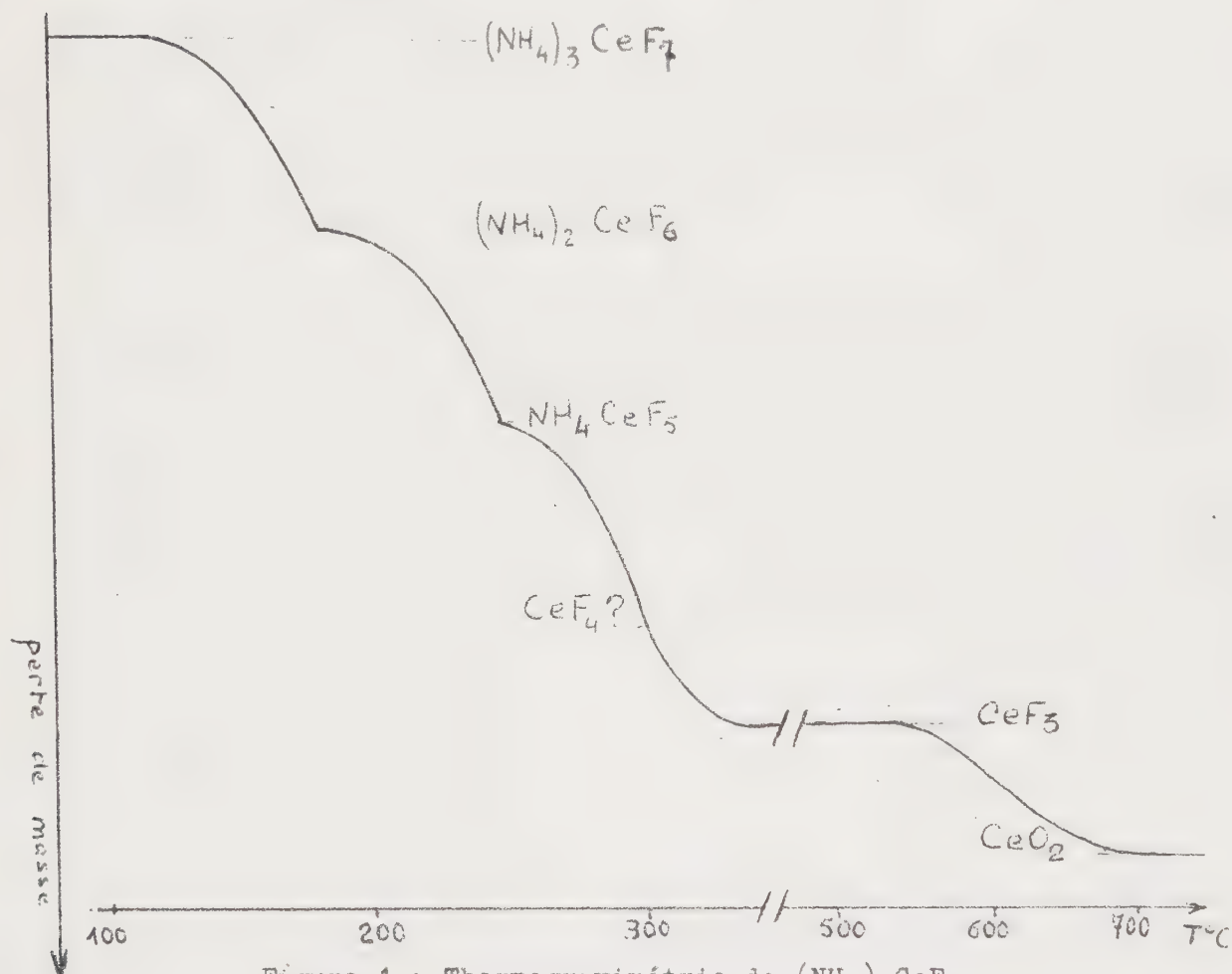


Figure 1 : Thermogravimétrie de $(\text{NH}_4)_3\text{CeF}_7$

La masse de l'échantillon utilisée est d'environ 1 g. Les pertes de poids à ces différents accidents permettent de supposer qu'ils correspondent respectivement à $(\text{NH}_4)_2\text{CeF}_6$, NH_4CeF_5 , CeF_4 , CeF_3 et CeO_2 . Au cours de la thermolyse on observe sur les parties froides de l'appareil, à la sortie du four, un dépôt cristallin blanc, dont le spectre de rayons X est celui du fluorure d'ammonium. Le produit final de la thermolyse CeO_2 est identifié par analyse chimique et radiocristallographique. Les mêmes analyses, effectuées sur le produit blanc obtenu en arrêtant la décomposition thermique à 350/400°C montrent qu'il s'agit du fluorure de cérium III.

Des essais de chauffage isotherme (figure 2) à diverses températures ne nous ont jamais fourni de paliers horizontaux correspondant aux autres produits intermédiaires. Nous les avons donc isolés en arrêtant brusquement le chauffage quand la courbe de perte de poids atteignait l'accident considéré. L'analyse chimique des produits obtenus aux cassures de 185°C et 240°C permet de conclure qu'il s'agit respectivement de l'hexa et du pentafluorocérate d'ammonium.

		Ce %	N %	F %
à 185°C	trouvé	48,25	9,70	39,50
	théorique	48,29	9,65	39,28
à 240°C	trouvé	55,25	5,53	37,70
	théorique	55,35	5,53	37,52

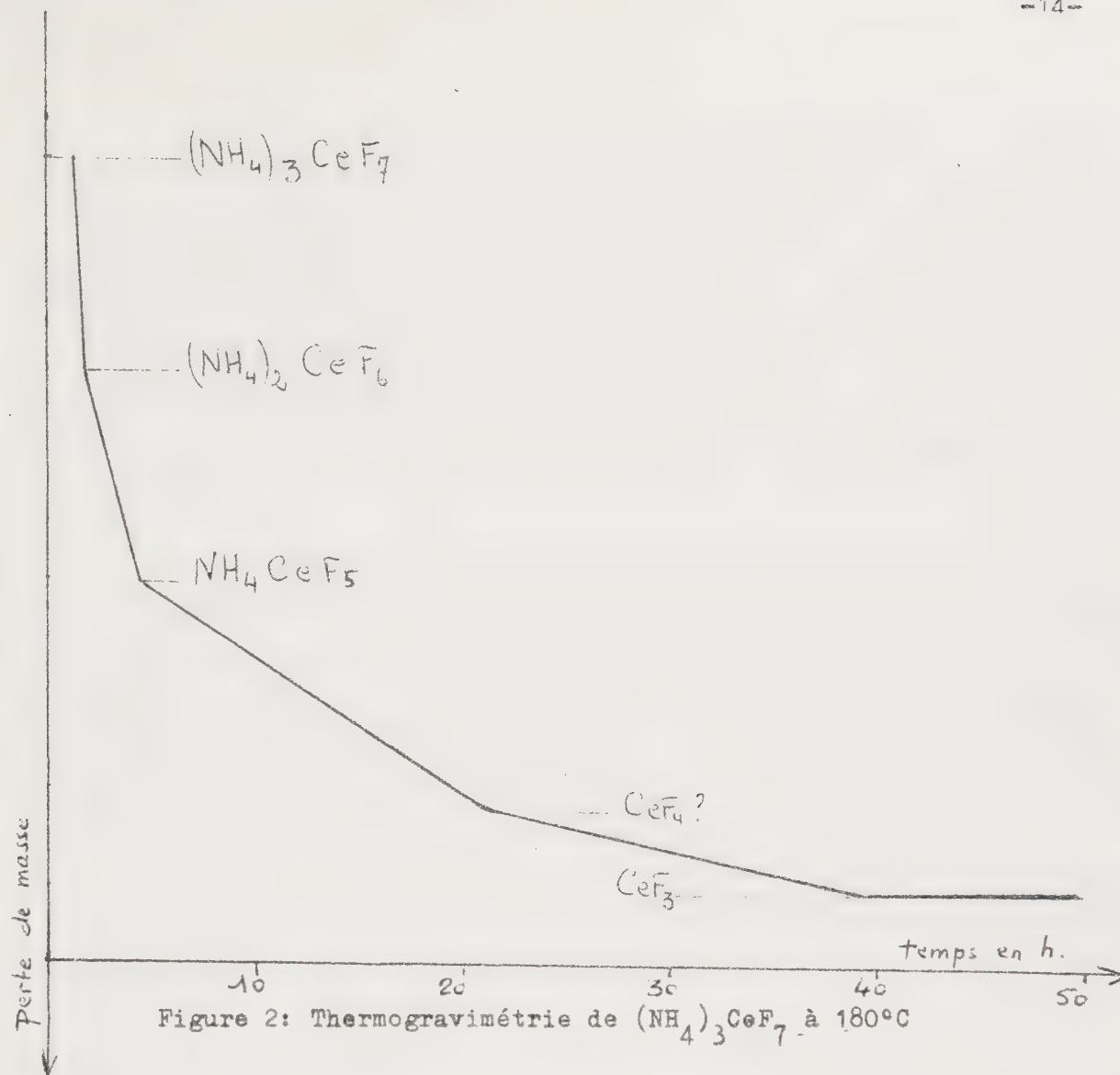


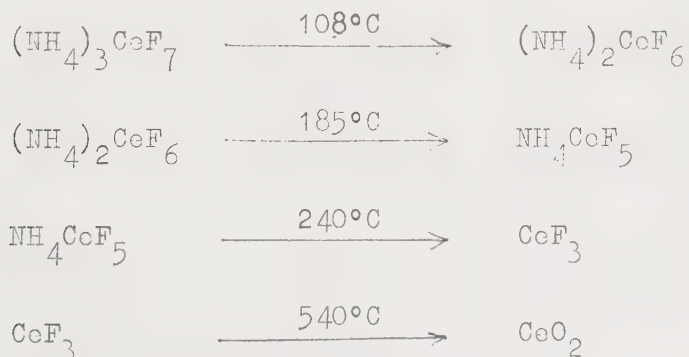
Figure 2: Thermogravimétrie de $(\text{NH}_4)_3\text{CeF}_7$ à 180°C

Les spectres de rayons X de ces produits sont identiques à ceux des composés obtenus en solution. La thermolyse de l'heptafluorocérate est donc un nouveau moyen de préparation des deux autres fluorocérates.

Par contre l'analyse radiocristallographique du produit obtenu au changement de pente vers 300°C, lequel se situe un peu au dessous de l'ordonnée correspondant à CeF_4 , révèle un mélange de pentafluorocérate d'ammonium et de fluorure de cérium III. On pouvait trouver logique que la thermolyse de NH_4CeF_5 fournisse CeF_4 . Nous voyons qu'il n'en est rien. CeF_4 chauffé sous courant de gaz inerte parfaitement desséché ou sous vide se décompose dès 350°C. L'humidité de l'air suffit à provoquer une hydrolyse bien avant cette température, ce qui explique l'absence de cet intermédiaire.

On pouvait de plus s'attendre à observer, entre CeF_3 et CeO_2 l'oxyfluorure CeOF ou des solutions solides de CeF_3 ou de CeO_2 dans CeOF . Les analyses radiocristallographique et chimique montrent qu'à 330°C on obtient CeF_3 et au delà de 740°C CeO_2 . Entre ces deux températures nous remarquons toujours la présence des deux composés CeF_3 et CeO_2 par chauffage à l'air. Nous étudions plus loin le système $\text{CeF}_3 - \text{CeO}_2$; cette étude montre que la formation de la phase oxyfluorure est impossible avant 1 000°C. De plus si on chauffe CeF_3 à 400°C en présence de vapeur d'eau on obtient l'oxyde cérique au bout de 8 heures. Aucun intermédiaire ne paraît exister.

La thermolyse à l'air de l'heptafluorocérate procède donc par étapes



Les thermogrammes des hexa et pentafluorocérates sont identiques aux parties correspondantes du thermogramme de l'heptafluorocérate. Leurs températures de début de décomposition sont sensiblement plus basses : 160 et 195°C.

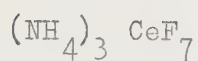
C) Etude radiocristallographique

Nous donnons (Tableaux I et II) les distances interréticulaires et les intensités de raie observées. Le dépouillement des spectres nous a permis de proposer des paramètres de maille pour chacun de ces fluorocérates.

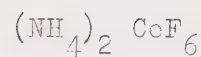
Les résultats sont rassemblés dans le tableau suivant :

Composés	Systèmes	Paramètres en Å	d _{exp.}	d _{cal.}	Z
(NH ₄) ₃ CeF ₇	Quadratique	a = 10,00 ± 0,01 c = 12,05 ± 0,02	3,60	3,65	8
(NH ₄) ₂ CeF ₆	Hexagonal	a = 7,01 ₅ ± 0,01 c = 7,46 ± 0,01	3,27	3,34	2
NH ₄ CeF ₅	Quadratique	a = 11,00 ± 0,02 c = 8,10 ± 0,01	3,69	3,76	8

TABLEAU I
=====



d _{exp.}	d _{cal.}	I/I ₀	h k l
6,064	6,025	100	002
4,981	5,000	30	200
4,000	4,016	40	003
3,720	3,724	30	103
3,496	3,493	15	113
3,332	3,333	10	300
2,976	2,982	5	222
2,754	2,763	5	114
2,668	2,660	10	223
2,499	2,500	5	400
2,296	2,301	10	402
2,243	2,236	5	240
2,152	2,163	5	205
2,094	2,110	2	215
2,074	2,076	8	413
2,010	2,000	8	500



d _{exp.}	d _{cal.}	I/I ₀	h k l
6,062	6,075	100	100
4,710	4,718	10	101
3,731	3,731	5	002
3,504	3,507	20	110
3,174	3,180	20	102
3,038	3,038	5	200
2,829	2,819	2	201
2,555	2,548	1	112
2,354	2,356	5	202
2,302	2,303	5	103
2,199	2,194	15	211
2,111	2,118	5	113
2,030	2,025	1	300
1,955	1,953	10	212
1,783	1,782	5	302
1,698	1,703	10	221

TABLEAU II



$d_{\text{exp.}}$	$d_{\text{cal.}}$	I/I_0	$h \ k \ l$
8,110	8,100	100	001
5,500	5,500	25	200
4,548	4,550	60	021
3,278	3,262	40	202
3,129	3,127	20	122
2,988	3,000	20	320
2,260	2,257	20	142
2,125	2,123	5	051
2,052	2,065	10	151
1,989	1,991	5	014
1,924	1,926	20	043
1,833	1,833	2	600
1,806	1,808	20	160
1,766	$\begin{cases} 1,772 \\ 1,765 \end{cases}$	5	$\begin{cases} 034 \\ 161 \end{cases}$
1,714	1,710	5	352
1,641	1,631	10	044

Discussion des résultats

Sur la base des analogies des rayons ioniques ($K^+ - NH_4^+ - Rb^+ - U^{4+} - Ce^{4+}$) on pouvait s'attendre à une analogie de structure entre les fluorocérates d'ammonium, de potassium et de rubidium d'une part et entre les fluorocérates et les fluorouranates d'autre part (27 - 28).

Heptafluorocérates d'ammonium

Les heptafluorocérates de potassium, rubidium et césium cristallisent dans le système cubique (8). Il est curieux que l'heptafluorocérate d'ammonium ne cristallise pas dans le même système ; toutefois des recherches bibliographiques montrent qu'il existe, un grand nombre de formes cristallines dans les heptauranates (les spectres de beaucoup d'entre eux n'étant pas indicés). Il est donc possible que l'heptafluorocérate d'ammonium obtenu cristallise dans un système différent de ceux de potassium, rubidium et césium.

Hexafluorocérate d'ammonium

L'hexafluorocérate d'ammonium cristallise dans le système hexagonal, analogue aux systèmes proposés pour Rb_2CeF_6 et Cs_2CeF_6 .

Rb_2CeF_6 hexagonal	$a = 6,9 \text{ \AA}$	$c = 7,49 \text{ \AA}$	$Z = 2$
$(NH_4)_2CeF_6$ hexagonal	$a = 7,015 \text{ \AA}$	$c = 7,46 \text{ \AA}$	$Z = 2$
Cs_2CeF_6 hexagonal	$a = 7,24 \text{ \AA}$	$c = 7,63 \text{ \AA}$	$Z = 2$

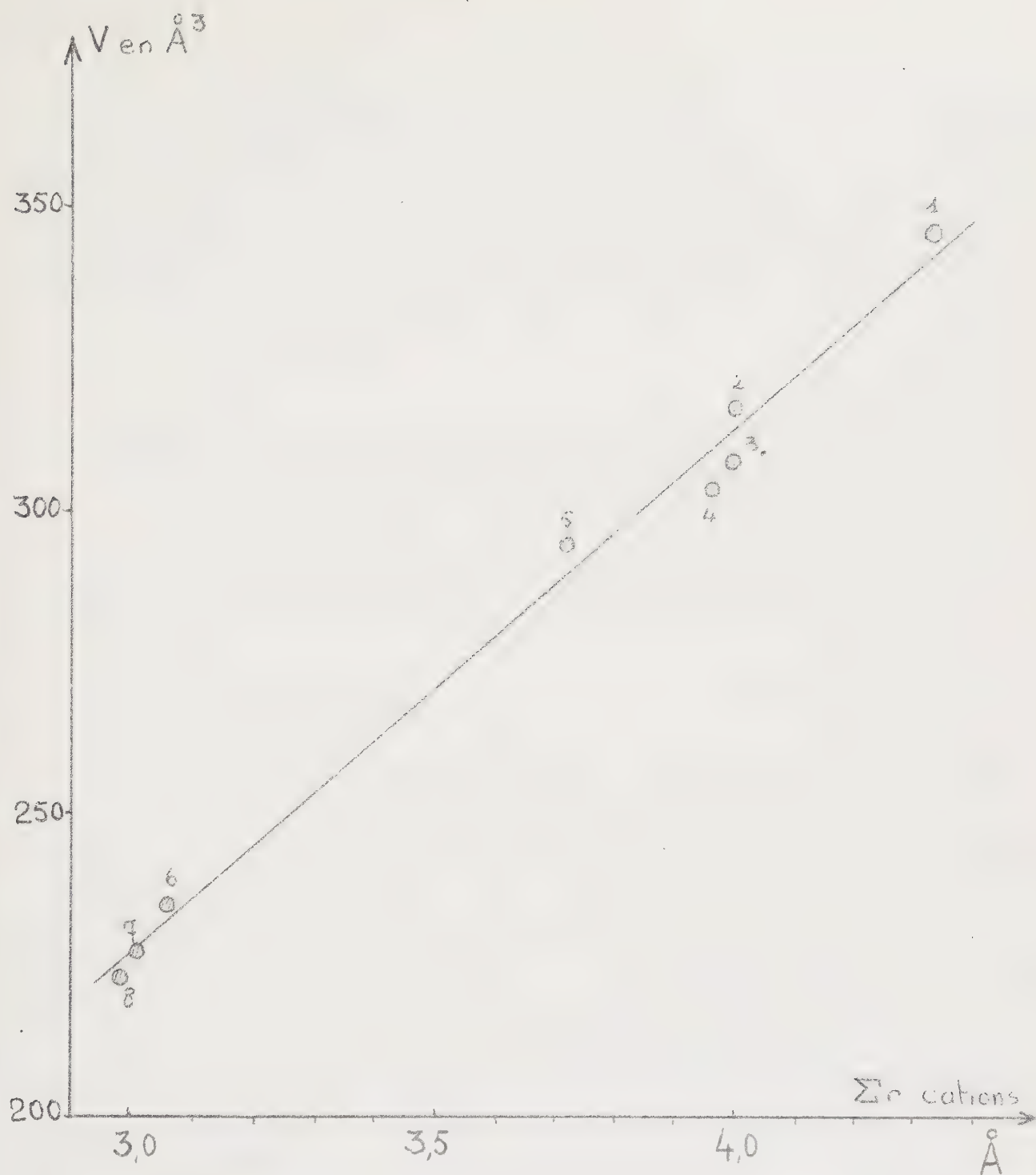


Figure 1: Courbe $V = f(\Sigma r_{\text{cations}})$ pour les composés du type M_2CeF_6

- | | |
|----------------------------------|--------------------------------------|
| 1) Cs_2CeF_6 | 5) $\beta_2 \text{K}_2\text{UF}_6$ |
| 2) $(\text{NH}_4)_2\text{CeF}_6$ | 6) $\beta_2 \text{Na}_2\text{ThF}_6$ |
| 3) Rb_2CeF_6 | 7) $\beta_2 \text{Na}_2\text{UF}_6$ |
| 4) Rb_2CeF_6 | 8) $\beta_2 \text{Na}_2\text{PuF}_6$ |

On aurait pu penser à une isotypie parfaite entre les composés $(\text{NH}_4)_3 \text{CeF}_7$, $(\text{NH}_4)_2 \text{CeF}_6$ et $\text{M}_3 \text{CeF}_7$, $\text{M}_2 \text{CeF}_6$ ($\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$). L'expérience montre une analogie certaine pour les hexafluorocérates mais pas pour les heptafluorocérates. Le manque de résultats pour $\text{M} \times \text{F}_5$ ne permet pas de comparaison. Il faudrait certainement une **étude radiocristallographique** sur monocristaux pour en expliquer les raisons.

II - COMPOSES du TYPE $\text{M}_{\text{II}} \text{CeF}_6$ $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}$ et Ba (29)

Aucun composé de ce type n'était connu quand nous avons entrepris cette étude. Depuis KELLER et SALZER (13) ont préparé SrCeF_6 et PbCeF_6 par une méthode d'ailleurs différente de la nôtre.

A) Mode opératoire

La préparation par voie thermique à partir du mélange du fluorure de cérium IV et du fluorure alcalino-terreux ne donne aucun résultat. En effet CeF_4 se décomposant dès 350°C même en atmosphère parfaitement anhydre ou sous vide, nous n'observons aucune réaction, même pour des chauffages prolongés à une température inférieure. Nous avons opéré dans le trifluorure de brome à $100-120^\circ\text{C}$ (température d'ébullition de BrF_3). Sur le mélange de fluorure de cérium III et de chlorure alcalino-terreux anhydres (environ 2 g) pris en quantités calculées, on verse 15 à 20 cc de BrF_3 . On porte à ébullition et chauffe pratiquement jusqu'à sec. BrF_3 transforme le chlorure alcalino-terreux en fluorure et le fluorure de cérium III en fluorure de cérium IV. Bien que CeF_4 et les fluorures MF_2 soient très peu solubles dans BrF_3 (30), le résidu blanc obtenu séché sous vide à 80°C pour le débarrasser des dernières traces de BrF_3 , se révèle, par analyse radiocristallographique comme un produit nouveau.

B) Etude thermogravimétrique

Les composés obtenus sont blancs, stables à l'air, insolubles dans l'eau et les solvants organiques. Le séjour prolongé dans l'eau ou l'action de la vapeur d'eau provoque une hydrolyse.

L'analyse thermogravimétrique a permis de déterminer la stabilité de ces produits à l'air humide. Les thermogrammes (figure 4) effectués avec une montée linéaire de température de $60^\circ\text{C}/\text{h}$ et une masse d'échantillon d'environ 1,5g montre^{nt} une décomposition des produits suivant la réaction :

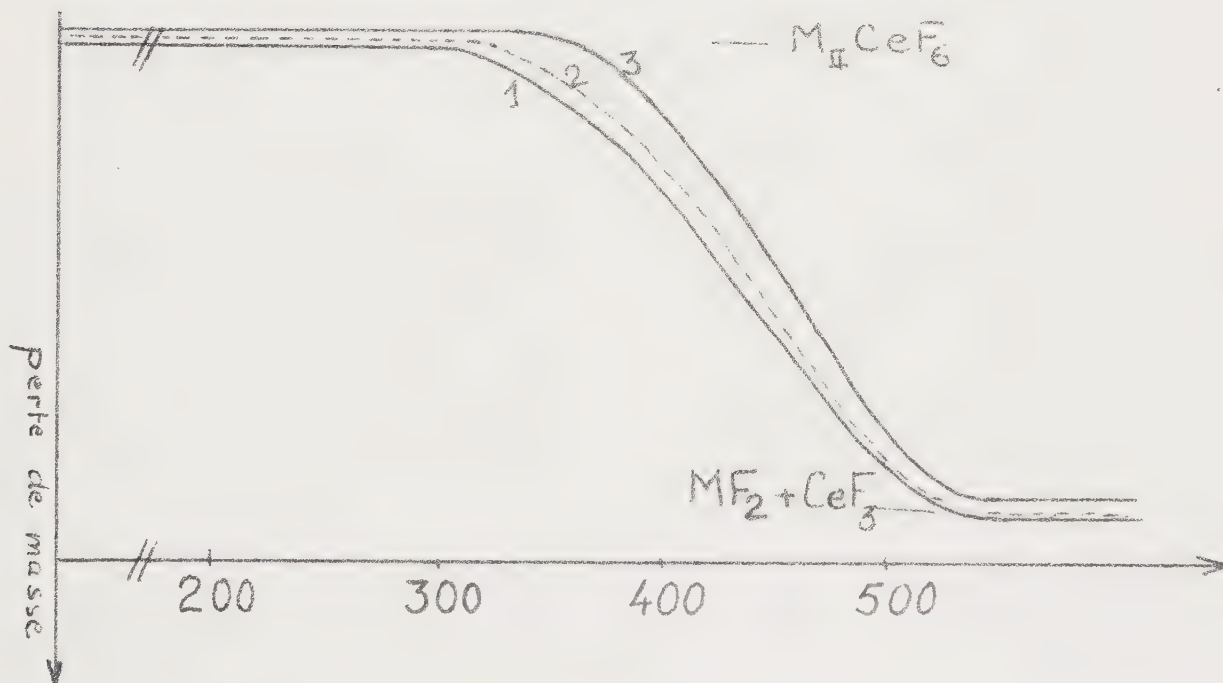


Figure 4: Thermogrammes des composés $\text{M}_{\text{II}}\text{CeF}_6$

1 = Ba 2 = Sr 3 = Ca

Les températures de début de décomposition sont respectivement 310°C pour BaCeF₆, 340°C pour SrCeF₆ et 375°C pour CaCeF₆ ; la température correspondant au début du palier CeF₃ est sensiblement la même pour les trois produits : 515°C. Ces résultats montrent que Ce_{IV} est plus stable dans les fluorocérates que dans CeF₄. La stabilité des composés M_{II}CeF₆ augmente quand la taille du cation divalent diminue.

C) Etude radiocristallographique

Les diffractogrammes obtenus montrent une analogie certaine avec les composés ayant même structure que LaF₃ : c'est-à-dire cristallisant dans le système hexagonal.

Les paramètres proposés sont :

		d _{exp.}	d _{cal.}	Z
CaCeF ₆	$\begin{cases} a = 6,900 \pm 0,005 \text{ \AA} \\ c = 7,089 \pm 0,005 \text{ \AA} \end{cases}$	5,00	5,01	3
BaCeF ₆	$\begin{cases} a = 7,341 \pm 0,005 \text{ \AA} \\ c = 7,430 \pm 0,005 \text{ \AA} \end{cases}$	5,60	5,62	3
SrCeF ₆	$\begin{cases} a = 7,065 \pm 0,005 \text{ \AA} \\ c = 7,240 \pm 0,005 \text{ \AA} \end{cases}$	5,46	5,56	3

Les paramètres proposés pour SrCeF₆ sont en excellent accord avec ceux donnés par KELLER et SALZER (13) :

$$\begin{cases} a = 7,065 \pm 0,005 \text{ \AA} \\ c = 7,242 \pm 0,005 \text{ \AA} \end{cases}$$

Le tableau II donne le spectre de diffraction pour CaCeF_6 ; ceux de Sr et BaCeF_6 sont analogues, nous les donnons dans la partie annexe.

TABLÉAU III

CaCeF_6

$d_{\text{exp.}}$	$d_{\text{cal.}}$	I/I_0	h	k	l
3,540	3,545	50		002	
3,436	3,450	45		110	
3,098	3,102	100		111	
2,470	2,472 ₅	10		112	
1,992	1,992	60		300	
1,948	1,950	65		113	
1,771	1,772 ₅	2		004	
1,734	1,736 ₅	60		302	
1,679	1,676	35		221	
1,575	1,577	5		114	
1,548	1,551	5		222	
1,395	{ 1,394	30		{ 214	
	{ 1,393			{ 223	
1,323	1,324	20		304	
1,309	{ 1,311 ₅	10		{ 115	
	{ 1,309			{ 410	

D'autres composés du type $M_{II}M_{IV}F_6$ sont connus (13) et il nous a paru intéressant de comparer les résultats cristallographiques de ces composés avec ceux que nous obtenons avec le cérium IV. GATTOW (31) a montré que, pour des cristaux isotypes, le volume moléculaire varie linéairement avec la somme des rayons des cations. Pour cela nous traçons (figure 5) les courbes représentant la variation du volume molaire en fonction du rayon ionique du cation M_{IV} ($M_{IV} = Ce, Np, U$ et Th). Ainsi nous obtenons trois droites (une pour chaque cation divalent) sensiblement parallèles. Nous vérifions, ainsi, l'isotypie entre tous les composés $M_{II}CeF_6$ et $M_{II}M_{IV}F_6$.

CONCLUSION

Les résultats cristallographiques permettent de conclure:

- L'hexafluorocérate d'ammonium cristallisant dans le système hexagonal possède une structure analogue aux autres composés MXF_6 et peut être considéré comme un fluorure complexe. Bien que n'ayant que très peu d'analogies pour les hepta et penta fluorocérates, il est vraisemblable qu'ils possèdent également une structure type complexe.

- Les composés $M_{II}CeF_6$ ($M_{II} = Ca, Sr$ et Ba) sont isotypes de LaF_3 et doivent donc être considérés comme des fluorures doubles, les ions M^{2+} et Ce^{4+} sont certainement distribués statistiquement dans les sites de La^{3+} ; leur formule devrait s'écrire



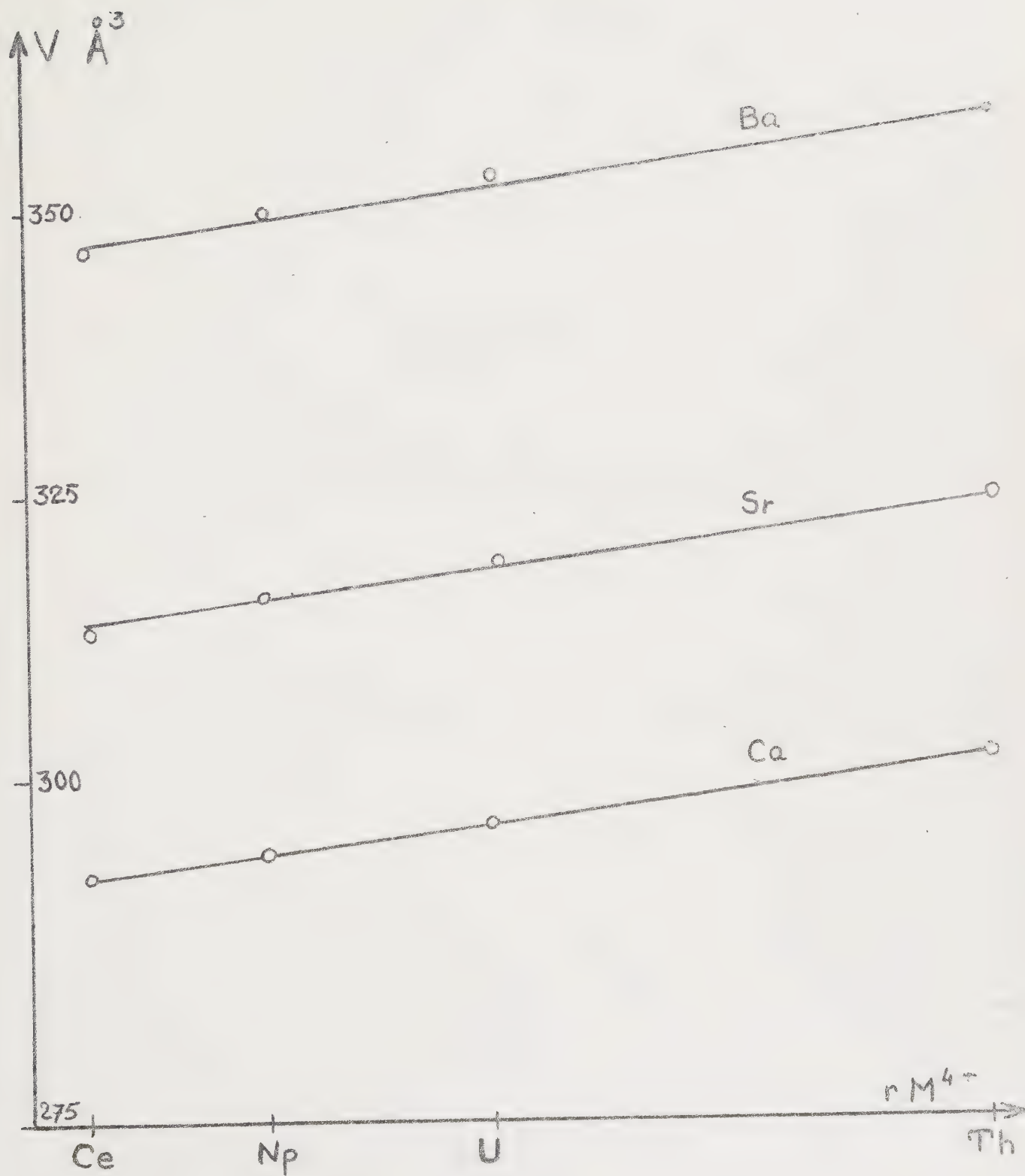


Figure 5: Courbes $V = f(rM^{4+})$ pour Ba, Sr et Ca

2ème PARTIE

SYSTEMES CeF_3 -FLUORURES ALCALINS et ALCALINO-TERREUX
=====

C H A P I T R E I

ETUDE des SYSTEMES $\text{CeF}_3\text{-MF}$ (32) =====

L'étude des systèmes $\text{CeF}_3\text{-MF}$ montre l'existence de composés définis du type MCeF_4 : $\text{M} = \text{Na}$ et K . La littérature donne leur système cristallin : NaCeF_4 cristallise dans le système hexagonal type $(\text{Ce}_2\text{Na}_2\text{ThF}_6)$ (53) groupe spatial $\text{P}321$ avec les paramètres

$$\begin{cases} a = 6,13 \text{ \AA} \\ c = 3,762 \text{ \AA} \end{cases} \quad Z = 3/2$$

Pour KCeF_4 deux formes cristallines sont données (53 - 54 - 22) l'une hexagonale type $(\text{Ce}_1\text{K}_2\text{UF}_6)$ groupe spatial $(\text{P} \overline{6} 2\text{m})$ avec les paramètres

$$\begin{cases} a = 6,483 \text{ \AA} \\ c = 3,742 \text{ \AA} \end{cases} \quad Z = 3/2$$

l'autre cubique à faces centrées type fluorine $a = 5,906 \text{ \AA}$ $Z=2$. D'autres composés $\text{MM}'\text{F}_4$ possèdent deux formes cristallines (15), ainsi NaYF_4 est hexagonal (39) à basse température et cubique à température plus élevée (40).

Avec le rubidium et le césium deux produits définis sont

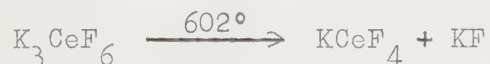
signalés correspondant à la composition $\text{CeF}_3\text{-3MF}$: Rb_3CeF_6 (14) cristallisant dans le système cubique et Cs_3CeF_6 indiqué comme hexagonal. L'étude du diagramme thermique du système $\text{CeF}_3\text{-KF}$ montre l'existence du composé K_3CeF_6 de structure inconnue (16). Nous avons repris ces résultats et étendu l'étude aux composés $\text{M}_2\text{M}'\text{CeF}_6$ obtenus en substituant un cation alcalin M par un autre M' afin de voir la limite de formation des composés M_3CeF_6 en fonction du rayon ionique ou de la somme des rayons ioniques des cations.

Mode opératoire :

Les mélanges de fluorures pastillés sont chauffés en ampoule de pyrex scellée sous vide. Les températures et durées de chauffe sont 580°C et 48 h sauf pour le composé K_3CeF_6 pour lequel nous avons opéré à 500°C pendant 48 h. Il n'y a dans aucun cas attaque du verre.

Etude radiocristallographique :

L'analyse radiocristallographique montre que, dans nos conditions expérimentales, nous obtenons des composés définis M_3CeF_6 et $\text{M}_2\text{M}'\text{CeF}_6$ chaque fois que le rayon ionique moyen des cations alcalins $(\frac{2r\text{M}^+ + r\text{M}'^+}{3})$ est supérieur à $1,33 \text{ \AA}$ (les rayons ioniques sont ceux de Goldschmidt). Ainsi nous n'avons pu obtenir les composés $\text{Rb}_2\text{NaCeF}_6$, K_2NaCeF_6 , Na_3CeF_6 et ses dérivés Na_2MCeF_6 . K_3CeF_6 est instable et se transforme à 602° en KCeF_4 et KF



L'examen des diffractogrammes montre que, dans tous les cas, nous obtenons une structure cubique, même pour Cs_3CeF_6 signalé hexagonal dans la littérature.

L'analyse thermique différentielle de ce produit ne révèle aucun accident permettant de mettre en évidence un changement de structure ; il est vrai que, le produit se sublimant, la courbe obtenue présentait une forte dérive. L'analyse radiocristallographique du résidu montre toujours la présence de la phase cubique.

Les paramètres que nous proposons sont donnés dans le tableau I, les composés sont classés par valeur décroissante de la somme des rayons ioniques des cations. Les diffractogrammes sont réunis dans la partie annexe.

Les masses volumiques expérimentales s'écartent, pour certains composés, assez sensiblement des masses volumiques théoriques. Tous ces produits étant très hygroscopiques il est difficile d'éviter, lors des mesures, la présence de vapeur d'eau.

Pour les deux premiers composés Cs_3CeF_6 et $\text{Cs}_2\text{RbCeF}_6$ un certain nombre de raies sont éteintes, bien que les produits soient parfaitement cristallisés. Nous donnons (tableau II) la succession des raies ainsi que les intensités relatives pour deux composés Cs_3CeF_6 et Rb_3CeF_6 que nous comparons avec "l'elpasoïte" : K_2NaAlF_6 .

Le tableau II montre une analogie certaine entre les spectres de Rb_3CeF_6 et de K_2NaAlF_6 . On peut donc supposer que tous ces composés cristallisent dans le même système que K_2NaAlF_6 cubique, groupe d'espace $T_H^6 \text{Pa}\bar{3}$. Nous traçons donc d'après la règle de GATTOW, la courbe volume moléculaire = f ($\sum r_{\text{cations}}$) (figure 1) en y faisant figurer nos produits ainsi que les sels M_3MeF_6 ou $\text{M}_2\text{M}'\text{MeF}_6$ qui, selon la littérature (41) cristallisent dans le groupe $\text{Pa}\bar{3}$.

TABLEAU II
=====

h	k	l	Cs_3CoF_6	Rb_3CoF_6	K_2NaAlF_6
1	1	1		2	10
2	0	0		TR	5
2	2	0	100	100	100
2	2	2		10	80
3	2	0			5
4	0	0	35	30	100
3	3	1		TR	10
4	2	2	45	40	40
{ 5	1	0			
4	3	1		TR	5
5	1	1	2	5	20
4	4	0	15	15	60
5	3	1		TR	5
6	2	0	10	10	30
4	4	4	3	5	30
6	4	2	9	8	30

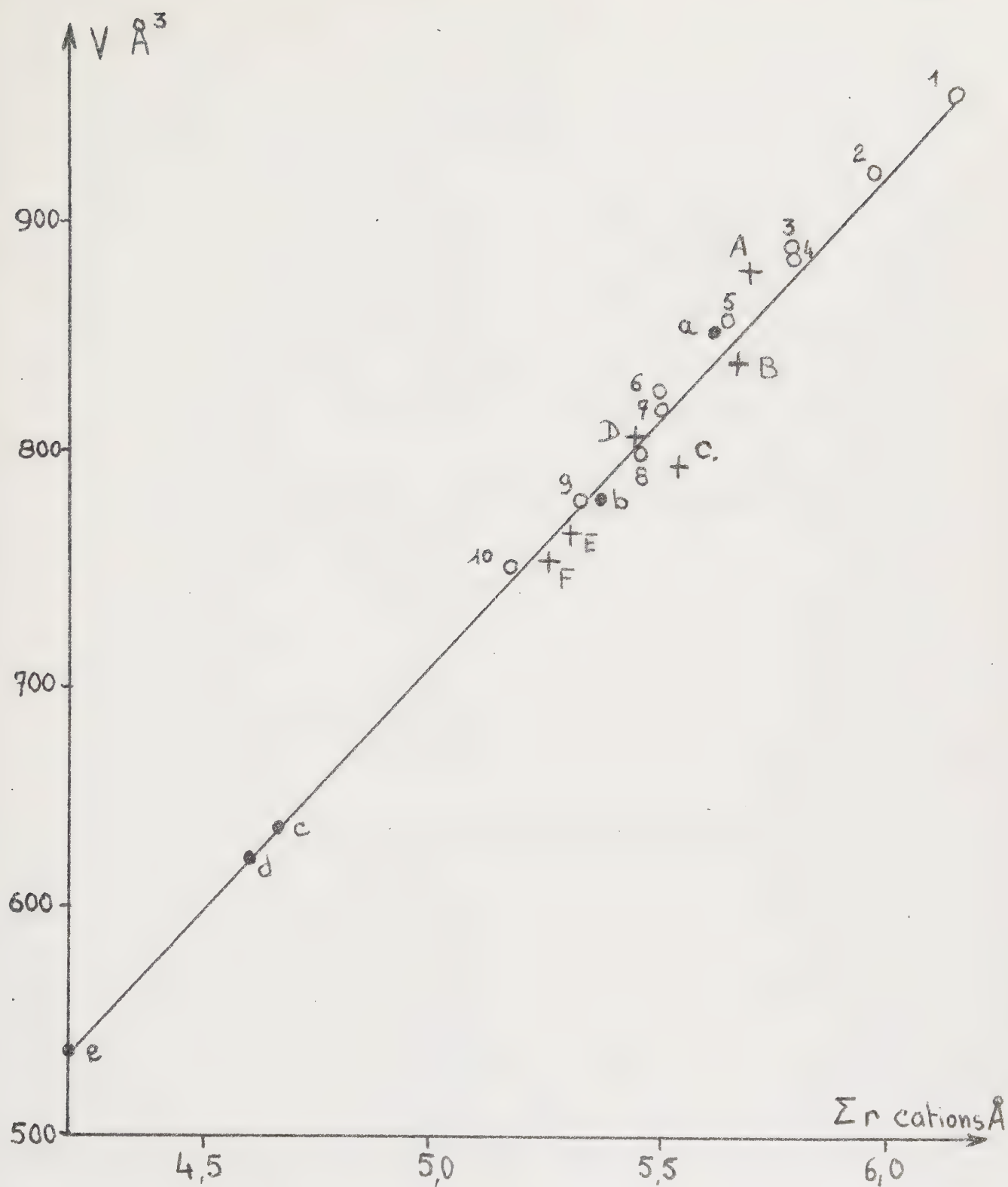


Figure 1: Courbe $V = f(\Sigma r \text{ cations})$

(légende page suivante)

Fig.1 Courbe $V=f(\sum r \text{ cations})$

o Nos composés

- | | |
|---------------------------------|---------------------------------|
| 1 - Cs_3CeF_6 | 6 - Rb_2KCeF_6 |
| 2 - $\text{Cs}_2\text{RbCeF}_6$ | 7 - K_2CsCeF_6 |
| 3 - Cs_2KCeF_6 | 8 - $\text{Cs}_2\text{NaCeF}_6$ |
| 4 - $\text{Rb}_2\text{CsCeF}_6$ | 9 - K_2RbCeF_6 |
| 5 - Rb_3CeF_6 | 10 - K_3CeF_6 |

● Composés signalés dans la littérature (41)

- a - Rb_3InF_6
 b - Rb_3PrF_6
 c - K_3FeF_6
 d - K_3CrF_6
 e - K_2NaAlF_6

+ Composés nouveaux signalés par Hoppe (55)

- A - Cs_2KYF_6
 B - Cs_2KTlF_6
 C - Cs_2KInF_6
 D - Cs_2KScF_6
 E - Cs_2KFeF_6
 F - Cs_2KGaF_6

Tous ces points sont sensiblement sur la même droite, ce qui tend à prouver que tous nos composés cristallisent bien dans ce système cristallin y compris Cs_3CeF_6 et $\text{Cs}_2\text{RbCeF}_6$. Le fait que ces composés soient isotypes de K_2NaAlF_6 tend à prouver qu'il faut considérer ces fluorures comme des complexes.

C H A P I T R E I I

ETUDE des SYSTEMES $\text{CeF}_3\text{-MF}_2$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Pb}$ et Ba) (33)

Certains fluorures MF_2 du type fluorine sont susceptibles de former des solutions solides très étendues par incorporation dans leur réseau des fluorures de métaux trivalents, en particulier des fluorures de terres rares. Divers auteurs signalent des solutions solides de ce type pour $\text{YF}_3\text{-CaF}_2$ (18 - 42) $\text{YF}_3\text{-SrF}_2$ et $\text{YF}_3\text{-BaF}_2$ (42), $\text{LaF}_3\text{-SrF}_2$ (19), $\text{BiF}_3\alpha\text{-PbF}_2\beta$ (20). L'étendue de ces solutions solides est très variable, ainsi :

$\text{CaF}_2\text{-YF}_3$ 0-45 moles % de YF_3 (18)

$\text{SrF}_2\text{-LaF}_3$ 0-33 moles % de LaF_3 (19)

mais solution solide continue dans le système

$\text{PbF}_2\beta\text{-BiF}_3\alpha$ (20)

Pour les systèmes $\text{CaF}_2\text{-YF}_3$ et $\text{SrF}_2\text{-LaF}_3$ il y a formation de solutions solides par remplacement d'un ion M^{2+} par un ion M^{3+} et les ions F^- en excès se logent dans les sites vacants.

Récemment IPPOLITOV et ses collaborateurs (21) ont étudié les systèmes $\text{InF}_3\text{-MF}_2$ (In étant une terre rare) et montré l'existence de deux domaines de solubilité l'un important pour des mélanges riches en fluorure divalent, l'autre très faible et n'existant que dans certains

binaires (en particulier $\text{SrF}_2\text{-LaF}_3$) pour des concentrations élevées en LnF_3 .

D'autre part, il existe des solutions solides dans les systèmes $\text{M}_{\text{II}} \text{M}_{\text{IV}}\text{F}_6\text{-M}_{\text{II}}\text{F}_2$ (13).



Les composés $\text{M}_{\text{II}} \text{M}_{\text{IV}}\text{F}_6$ ont comme les fluorocérates $\text{M}_{\text{II}} \text{CeF}_6$, la structure "tysonite" c'est-à-dire type LaF_3 . Nous avons donc envisagé l'étude des systèmes $\text{M CeF}_6 - \text{M F}_2$ et $\text{CeF}_3 - \text{MF}_2$ ($\text{M} = \text{Ca, Sr, Pb et Ba}$) en nous bornant aux compositions riches en MF_2 .

1) Systèmes $\text{MCeF}_6 - \text{MF}_2$

Comme nous l'avons vu dans la première partie les fluorocérates MCeF_6 ($\text{M} = \text{Ca, Sr, Ba}$) ont une stabilité thermique faible, les températures de début de décomposition à l'air étant

$$\left\{ \begin{array}{l} 310^\circ\text{C pour BaCeF}_6 \\ 340^\circ\text{C pour SrCeF}_6 \\ 375^\circ\text{C pour CaCeF}_6 \end{array} \right.$$

Sous vide la stabilité thermique est sensiblement la même. Des essais avec le fluorocérate de calcium, le plus stable, et les fluorures alcalino-terreux et le fluorure de plomb β à 350°C sous vide ne montrent l'apparition d'aucune phase nouvelle. A température supérieure

450°C l'analyse radiocristallographique montre l'existence de la phase CeF_3 : il y a donc eu décomposition du fluorocérate. Pour l'étude des systèmes $\text{M}_{\text{II}}\text{M}_{\text{IV}}\text{F}_6 - \text{MF}_2$ ($\text{M}_{\text{IV}} = \text{Th}, \text{U}, \text{Np}$ et Pu) KELLER et SALZER ont opéré à 950°C.

Ne pouvant étudier les systèmes $\text{MCeF}_6 - \text{MF}_2$ nous nous sommes limités aux systèmes $\text{CeF}_3 - \text{MF}_2$ (CeF_3 ayant même structure que MCeF_6).

2) Systèmes $\text{CeF}_3 - \text{MF}_2$

a) Techniques d'étude :

Les températures et durées de chauffe du mélange en proportions voulues de MF_2 et de CeF_3 sont 1 050°C et 24 h pour $\text{M} = \text{Ca}$, Sr et Ba , 600°C et 48 h pour $\text{M} = \text{Pb}$.

L'analyse radiocristallographique permet de reconnaître pour chaque échantillon la présence d'une ou de deux phases suivant que l'on se trouve en deçà ou au delà de la limite de solubilité. Elle permet aussi de mesurer le paramètre a_0 de la phase cubique type fluorine. Connaissant le paramètre de maille d'une solution solide de composition déterminée, une mesure de masse volumique détermine le contenu de la maille et permet donc d'étudier le mode de substitution.

b) Etude radiocristallographique

L'addition de fluorure de cérium III à un fluorure MF_2 de type fluorine donne naissance à une solution solide type fluorine qui s'accompagne d'une variation plus ou moins importante du paramètre a_0 de la maille du fluorure alcalino-terreux. Les points expérimentaux

représentant le paramètre de la maille en fonction de la composition en CeF_3 et MF_2 se situent sur deux droites : l'une oblique à l'intérieur du domaine d'homogénéité, l'autre horizontale à l'extérieur de ce domaine. Pour les mélanges chauffés, correspondant à une proportion de CeF_3 supérieure à la limite de solubilité, les diffractogrammes révèlent à la fois les raies de la solution solide cubique limite et les raies de CeF_3 en excès. Le point d'intersection entre ces deux droites définit la composition limite de la solution solide.

Nos préparations après réaction, sont ramenées lentement à la température ordinaire. Nous avons essayé de tremper des échantillons correspondant à des proportions de CeF_3 un peu supérieures à celles de la solution solide limite après recuit à des températures s'étageant de $1\ 050^\circ$ à 600°C . Les mesures de paramètre et de masse volumique pour les produits ainsi traités ont toujours été égales (aux erreurs de mesure près) à celles effectuées sur les échantillons ayant subi un refroidissement lent. Nous n'avons donc pu étudier la solubilité de CeF_3 dans les fluorures MF_2 en fonction de la température, nous pensons que les solubilités limites que nous donnons correspondent à la température ordinaire. Nous reproduisons dans la figure 1 les résultats obtenus à $1\ 050^\circ\text{C}$ et refroidissement lent pour CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 , à 600°C pour PbF_2 β . Pour ce dernier la variation de paramètre est très peu sensible (tableau I).

On constate une augmentation du paramètre pour le calcium et le strontium et une diminution pour le baryum et le plomb.

Nous pouvons d'après la figure 1 déterminer les limites de la solution solide avec une bonne précision pour le calcium et le baryum et une moins bonne pour le strontium et le plomb. Les domaines de solubilité sont :

$\text{CaF}_2\text{-CeF}_3$	$0 < x < 0,66$
$\text{SrF}_2\text{-CeF}_3$	$0 < x < 0,70$
$\text{PbF}_2\ \beta\text{-CeF}_3$	$0 < x < 0,60$
$\text{BaF}_2\text{-CeF}_3$	$0 < x < 0,55$

x : fraction molaire de CeF_3

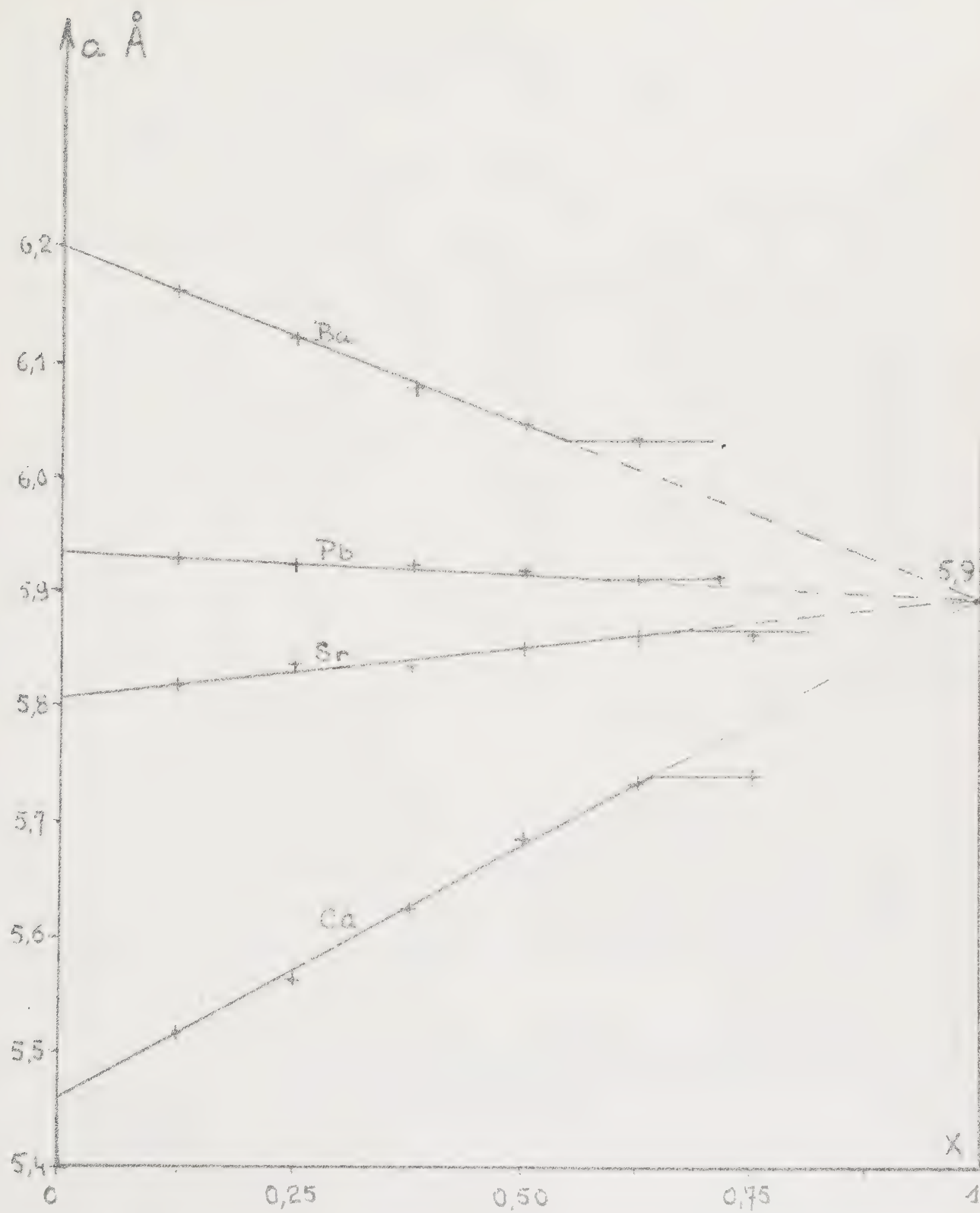


Figure 1: Variation du paramètre de maille en fonction de la fraction molaire de CeF_3 .

TABLEAU I

Paramètres $\pm 0,005 \text{ \AA}$

x	CaF ₂	SrF ₂	BaF ₂	PbF ₂ β
0	5,463	5,800	6,200	5,94
10	5,500	5,805	6,170	5,935
20	5,543	5,815	6,140	5,931
30	5,590	5,825	6,110	5,930
40	5,635	5,836	6,078	5,926
50	5,68	5,850	6,050	5,923
60	5,72	5,858	6,040	5,920
70	5,75	5,860	6,040	5,920
80	5,75	5,860	6,040	5,920

c) Masse volumique des solutions solides :

Dans le système $\text{CeF}_3\text{-MF}_2$ des ions Ce^{3+} remplacent dans le réseau fluorine de MF_2 des ions M^{2+} de charge différente. Pour maintenir la neutralité de l'ensemble il y a deux possibilités de substitution.

- Solutions solides à anions interstitiels : remplacement d'un ion M^{2+} par un ion Ce^{3+} ; l'ion F^- excédentaire se plaçant dans un site vide du réseau.

- Solutions solides à lacunes cationiques : remplacement de trois ions M^{2+} par deux ions Co^{3+} , les positions des anions ne sont pas modifiées.

- la masse volumique théorique peut être calculée dans les deux cas.

$$D_{th} = \frac{1}{a^3 N} (n_1 M + n_2 Co + n_3 F)$$

n_1, n_2, n_3 = nombre d'atomes de M, Co et F dans la maille

M, Co, F = masse atomique de M, Co et F

a = paramètre de la maille

N = nombre d'Avogadro.

Dans le cas d'une solution solide à lacunes cationiques, on aura :

$$D_{th} = \frac{8}{a^3 N} \left[\frac{1-x}{2+x} \cdot M + \frac{x}{2+x} \cdot Co + F \right]$$

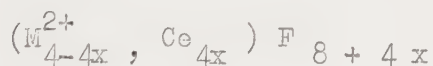
Dans le cas d'une solution solide à anions interstitiels on aura :

$$D_{th} = \frac{4}{a^3 N} \left[(1-x) M + x Co + (2+x) F \right]$$

Les courbes de masses volumiques expérimentales comportent une partie sensiblement linéaire correspondant au domaine de solubilité et une partie incurvée correspondant au mélange binaire solution solide limite - fluorure de cérium. La cassure correspond exactement à la limite de solubilité.

Les courbes pour le strontium (figure 2), ainsi que pour le calcium et le baryum vérifient bien les limites précédemment décelées. Pour le plomb, nous trouvons une limite à $x = 0,60$, limite que la variation du paramètre permettait difficilement de mettre en évidence (figure 3). La comparaison des masses volumiques mesurées et calculées d'une part dans l'hypothèse d'une solution solide par insertion d'ions fluorures, d'autre part dans l'hypothèse d'une solution solide lacunaire en cations établit que la solution est du premier type (figure 2) pour les éléments alcalino-terreux et du deuxième type pour le plomb (figure 3).

Les solutions solides peuvent donc être représentées pour Ca, Ba et Sr par la notation



avec	0	< x	< 0,66	pour CaF_2
	0	< x	< 0,70	" SrF_2
	0	< x	< 0,548	" BaF_2

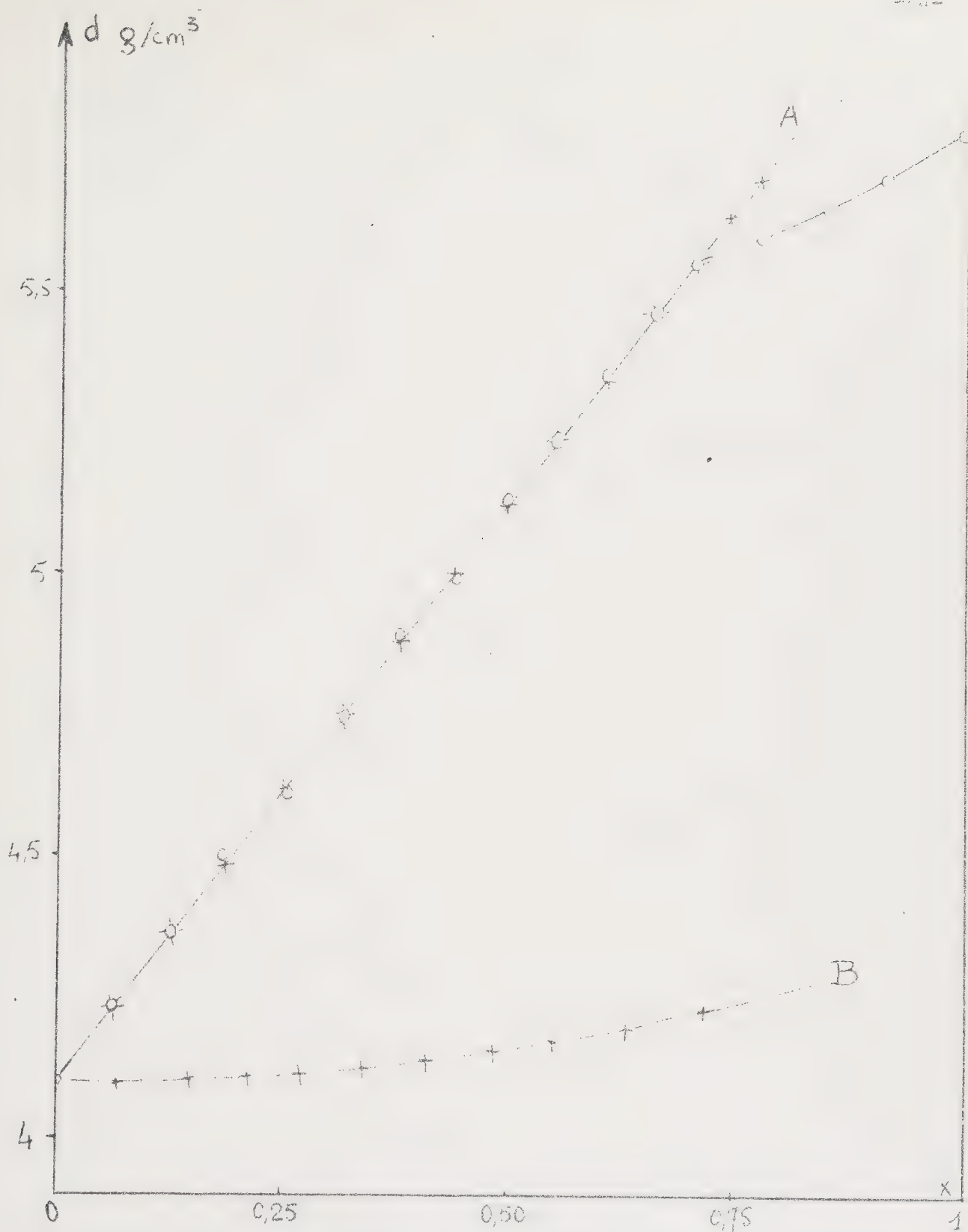


Figure 2: Masses volumiques du système $\text{CeF}_3\text{-SrF}_2$

o points expérimentaux

+ points théoriques

A) substitution avec anions interstitiels

B) substitution avec lacunes cationiques

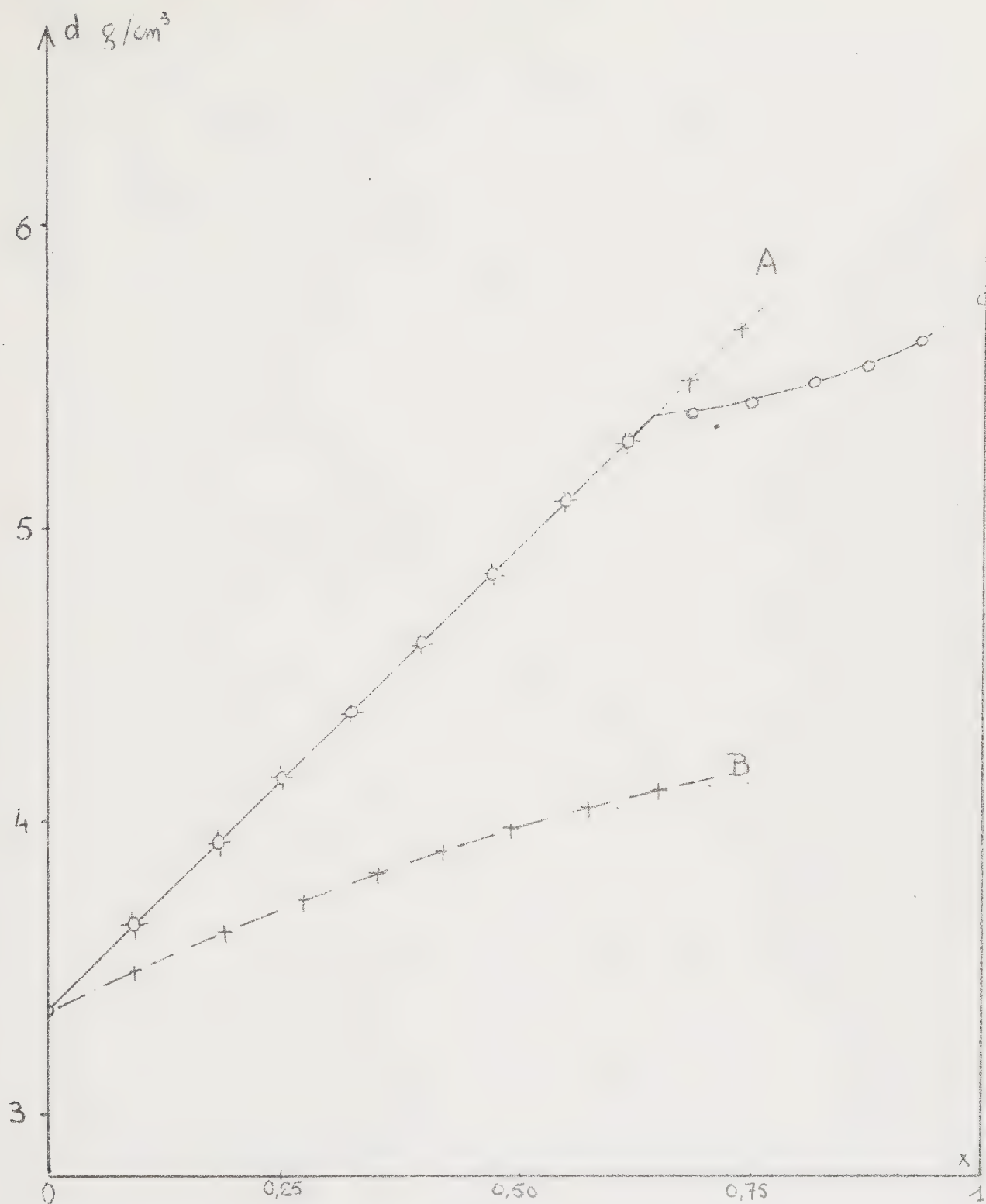


Figure 2: Masses volumiques du système CeF_3 - CaF_2

o points expérimentaux

A) substitution avec anions interstitiels

+ points théoriques

B) substitution avec lacunes cationiques

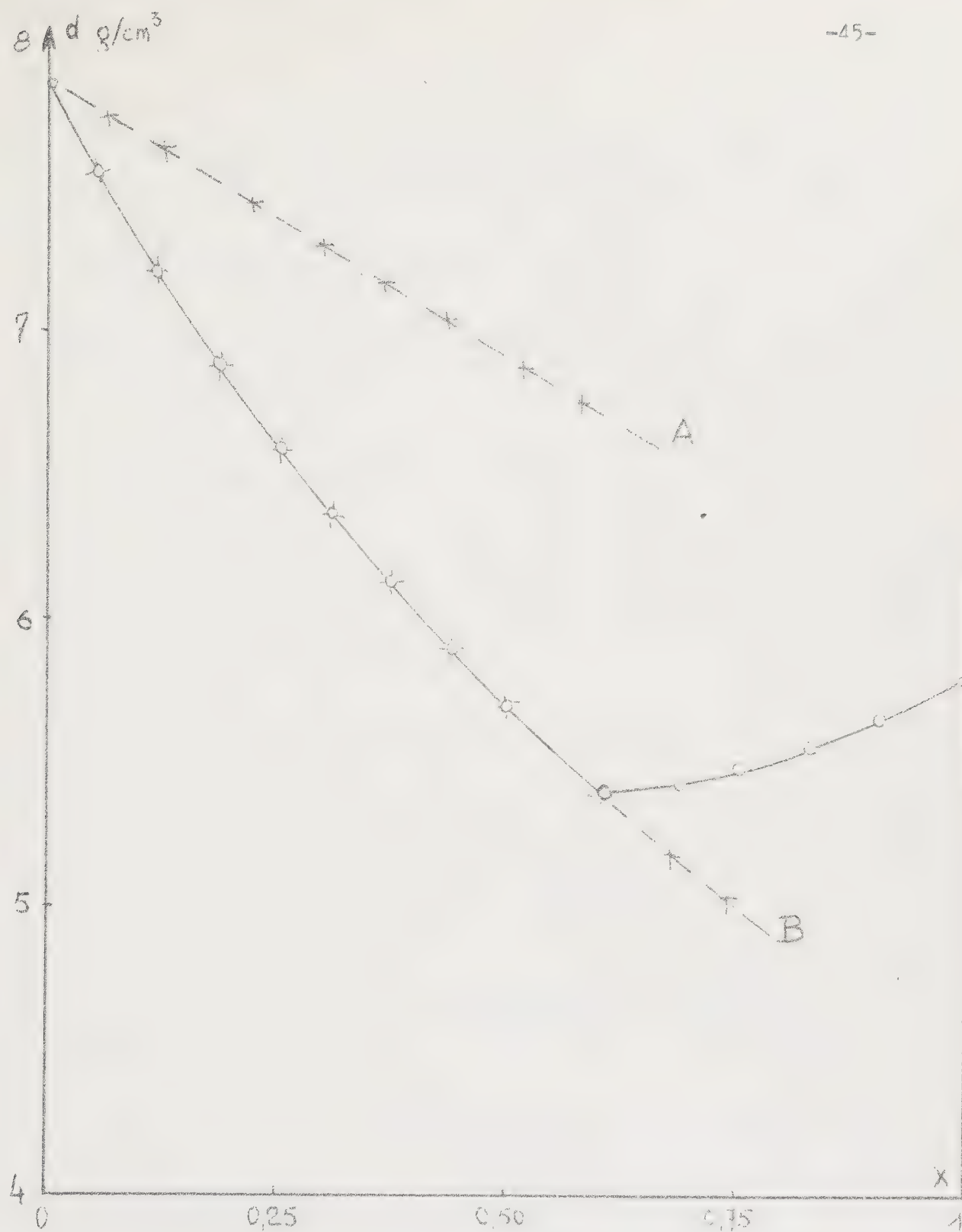


Figure 3: Masses volumiques du système CeF_3 - PbF_2

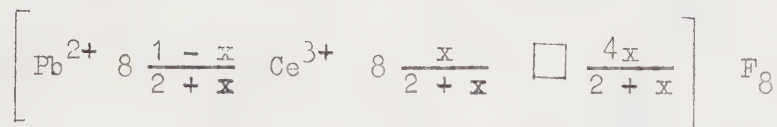
o points expérimentaux

+ points théoriques

A) substitution avec anions interstitiels

B) substitution avec lacunes cationiques

Par contre la solution solide au plomb s'écrit



où $\square$ représente un site lacunaire cationique avec $0 < x < 0,60$

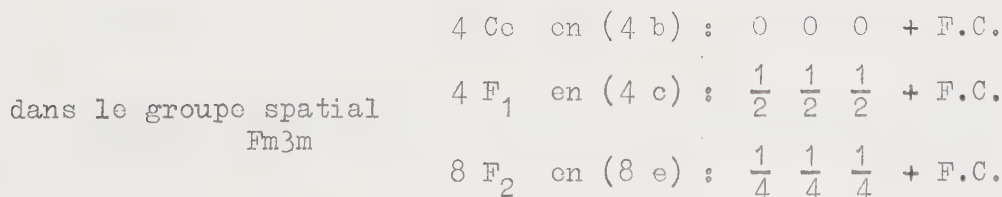
d) Discussion :

Les droites $a = f(x)$ représentant la variation du paramètre en fonction de la fraction molaire de CeF_3 (figure 1) convergent toutes en un même point d'ordonnée $5,90 \text{ \AA}$, pour $x = 1$, si on les prolonge au delà des solutions solides limites.

1) Cas des solutions solides de Ca, Sr et Ba

Pour les solutions solides dans CaF_2 , SrF_2 ou BaF_2 , chaque mole de CeF_3 entrant dans la maille apporte un ion F^- excédentaire qui doit se loger dans les espaces libres du réseau ; les seuls espaces convenables se situent en (4c) du groupe d'espace $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$.

Pour la composition CeF_3 , tous ces sites seraient occupés. On aurait alors une forme cubique hypothétique de CeF_3 du type $\text{BiF}_3 \alpha'$ avec (figure 4) :



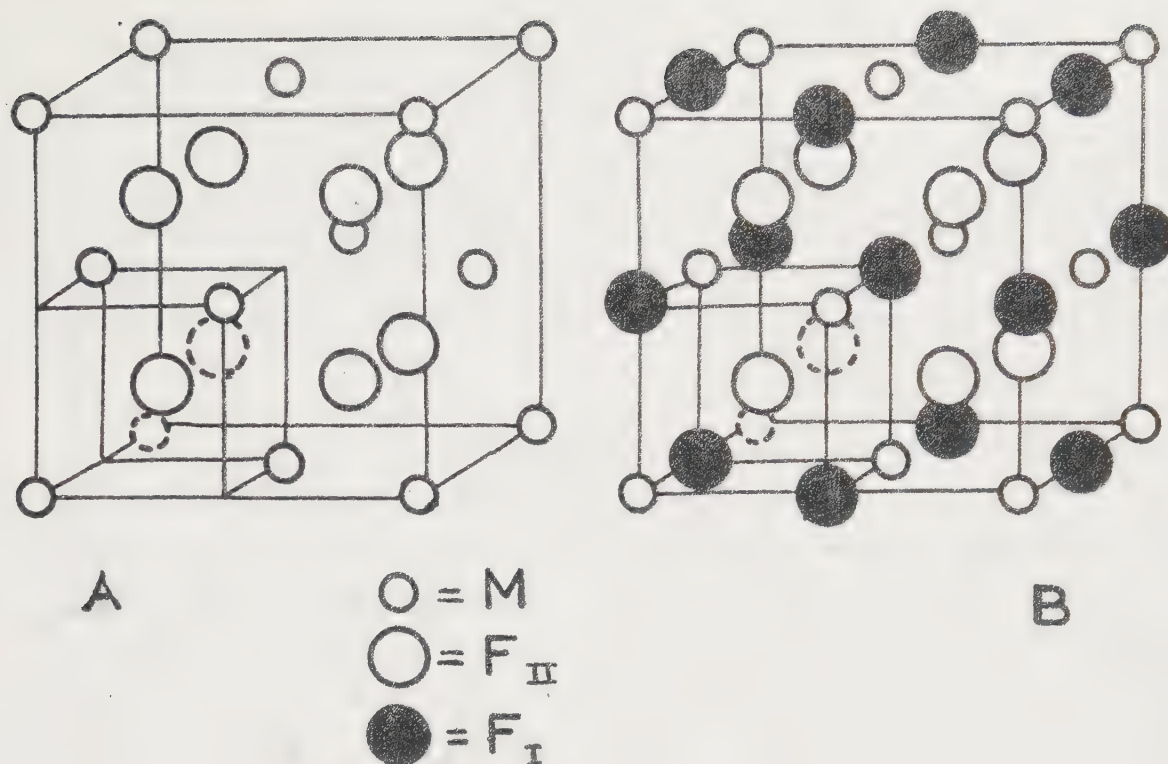


Figure 4 A) Maille de type fluorine
 B) Maille de type BiF_3

Dans une telle structure les cations occupent les mêmes positions que Na^+ dans $NaCl$ et que Ca^{2+} dans CaF_2 , les anions occupant à la fois les positions des anions de $NaCl$ et des anions de CaF_2 .

Chaque atome a huit plus proches voisins situés à une distance $\frac{a\sqrt{3}}{4}$

- Pour Ce et F_I ce sont des F_{II}

- Pour F_{II} ce sont 4 Ce disposés tétraédriquement et 4 F_I

2) Cas des solutions solides de Pb

Dans ce cas la maille limite pour $x = 1$ correspond à une maille fluorine dans laquelle seulement 3 sur 4 des sites cationiques seraient statistiquement occupés tandis que les sites anioniques ($8e$) seraient totalement occupés. On aurait donc un " CeF_3 cubique type fluorine".

Il est curieux de constater que l'extrapolation conduit à une même maille limite pour " CeF_3 cubique" quel que soit le mode de substitution. On a certes, dans les deux cas, une même distance anion-cation $a\sqrt{3}/4 = 2,555 \text{ \AA}$; mais pour une maille type BiF_3 on a des distances F^--F^- identiques, ce qui devrait se traduire (effet répulsif) par une augmentation du paramètre de maille. Tout se passe donc comme si ces distances $\text{F}-\text{F}$ anormalement courtes n'intervenaient pas dans la taille de la maille. La distance $\text{Ce}^{3+}-\text{F}^-$ est un peu supérieure à la somme des rayons de GOLDSCHMIDT, somme égale à $2,51 \text{ \AA}$. On retrouve d'ailleurs la distance $\text{Ce}^{3+}-\text{F}^-$ sur la droite de la figure 5, sur laquelle on a porté, en fonction de la distance anion-cation du fluorure divalent, la différence de paramètre entre les mailles du fluorure II et de la solution solide pour $x = 0,5$. On obtient une droite qui coupe l'axe des distances $\text{M}-\text{F}$ ($\Delta a = 0$) en un point d'abscisse $2,57 \text{ \AA}$.

Cette valeur correspond à un composé MF_2 idéal pour lequel les distances $\text{M}-\text{F}$ de l'ion Ce^{3+} et de l'ion M^{2+} seraient identiques. Là encore le point représentatif de la solution solide avec PbF_2 se trouve sur la même droite que les autres.

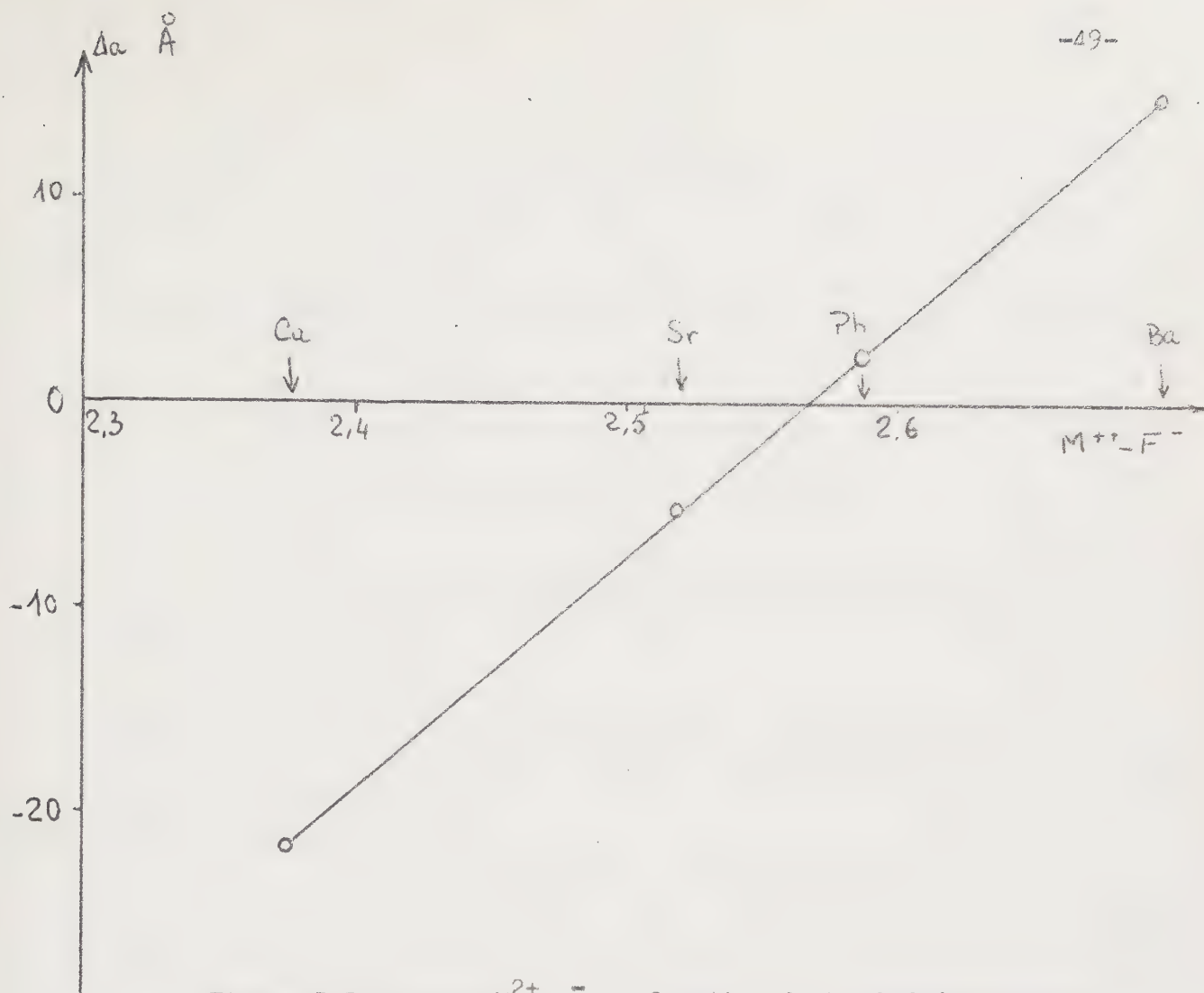


Figure 5: Distances $M^{2+}-F^{-}$ en fonction de la différence de paramètre (MF_2 -solution solide pour $x = 0,5$)

L'étude du système CeF_3-MF_2 nous a permis de montrer l'existence de solutions solides et de déterminer leurs limites. Les solutions solides sont beaucoup plus étendues que celles signalées notamment pour l'yttrium, pour le système LaF_3-SrF_2 et les systèmes LnF_3-MF_2 . De plus nous avons montré l'existence de deux modes de substitution : l'un pour le calcium, le strontium et le baryum, comportant des anions interstitiels, l'autre pour le plomb avec formation de lacunes cationiques. Les anions interstitiels ne semblent pas jouer de rôle dans la taille de la maille de la solution solide.

C H A P I T R E I I I

ETUDE DES SYSTEMES $CeF_3-MF_2-M'F$ (34) =====

(M = Ca, Sr, Ba et Pb ; M' = Na et K)

L'étude des systèmes CeF_3-MF montre l'existence de deux sortes de composés

- $MCeF_4$ si le rayon ionique du cation M est inférieur ou égal à 1,33 Å
- M_3CeF_6 si le rayon ionique de l'alcalin est supérieur ou égal à 1,33 Å

D'autre part CeF_3 peut se dissoudre dans des fluorures MF_2 type fluorine (M = Ca, Sr, Pb et Ba). L'étude des systèmes ternaires $CeF_3-MF_2-M'F$ n'a pas, à notre connaissance, été entreprise. La littérature récente signale un minéral : "la gagarinite" répondant approximativement à la formule $NaCaMF_6$ où M est un mélange de terres rares et d'yttrium (36). Une étude cristallographique de ce minéral (37) conduit à lui attribuer une structure hexagonale de groupe spatial $P\bar{3}$

$$\begin{cases} a = 5,99 \\ c = 3,53 \end{cases} \quad Z = 1$$

La position des atomes dans la maille est très analogue à celle des atomes dans $NaNdF_4$ qui d'après BURNS (38) a aussi une structure hexagonale dont le groupe spatial $P\bar{6}$ est différent de celui proposé par ZACHARIASEN pour $NaCeF_4$ (53). Enfin D.M. ROY et R. ROY (39) ont étudié les solutions solides de $NaInF_4$ (In = Cd, Y et Yb) dans CaF_2 .

Compte tenu des résultats connus, il nous a paru intéressant d'étudier le système $\text{CeF}_3\text{-MF}_2\text{-M}'\text{F}$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Pb}$ et Ba ; $\text{M}' = \text{Na}$ et K). Notre travail comprend deux parties principales. Nous étudions dans une première partie le système $\text{CeF}_3\text{-MF}_2\text{-M}'\text{F}$ à haute température et dans une deuxième partie le système ternaire à plus basse température.

I) ETUDE du SYSTEME à HAUTE TEMPERATURE $\theta \geq 600^\circ\text{C}$

Nous avons étudié les binaires $\text{M}'\text{CeF}_4\text{-MF}_2$; le mélange des fluorures pastillés est chauffé en ampoules de quartz scellées sous vide.

Les températures et durées de chauffe sont :

- 800°C - 2 jours pour $\text{NaCeF}_4\text{-MF}_2$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}$ et Ba)
- 700°C - 2 jours pour $\text{KCeF}_4\text{-MF}_2$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}$ et Ba)
- 600°C - 3 jours pour $\text{M}'\text{CeF}_4\text{-PbF}_2$ ($\text{M}' = \text{Na}$ et K)

Ces conditions opératoires sont impératives car, pour des températures ou des durées de chauffe supérieures, l'ampoule de quartz est attaquée.

L'analyse radiocristallographique montre, dans ces conditions, un très large domaine de solution solide. Les courbes de variation de paramètre (figure 1) permettent de déterminer les limites de solubilité qui sont :

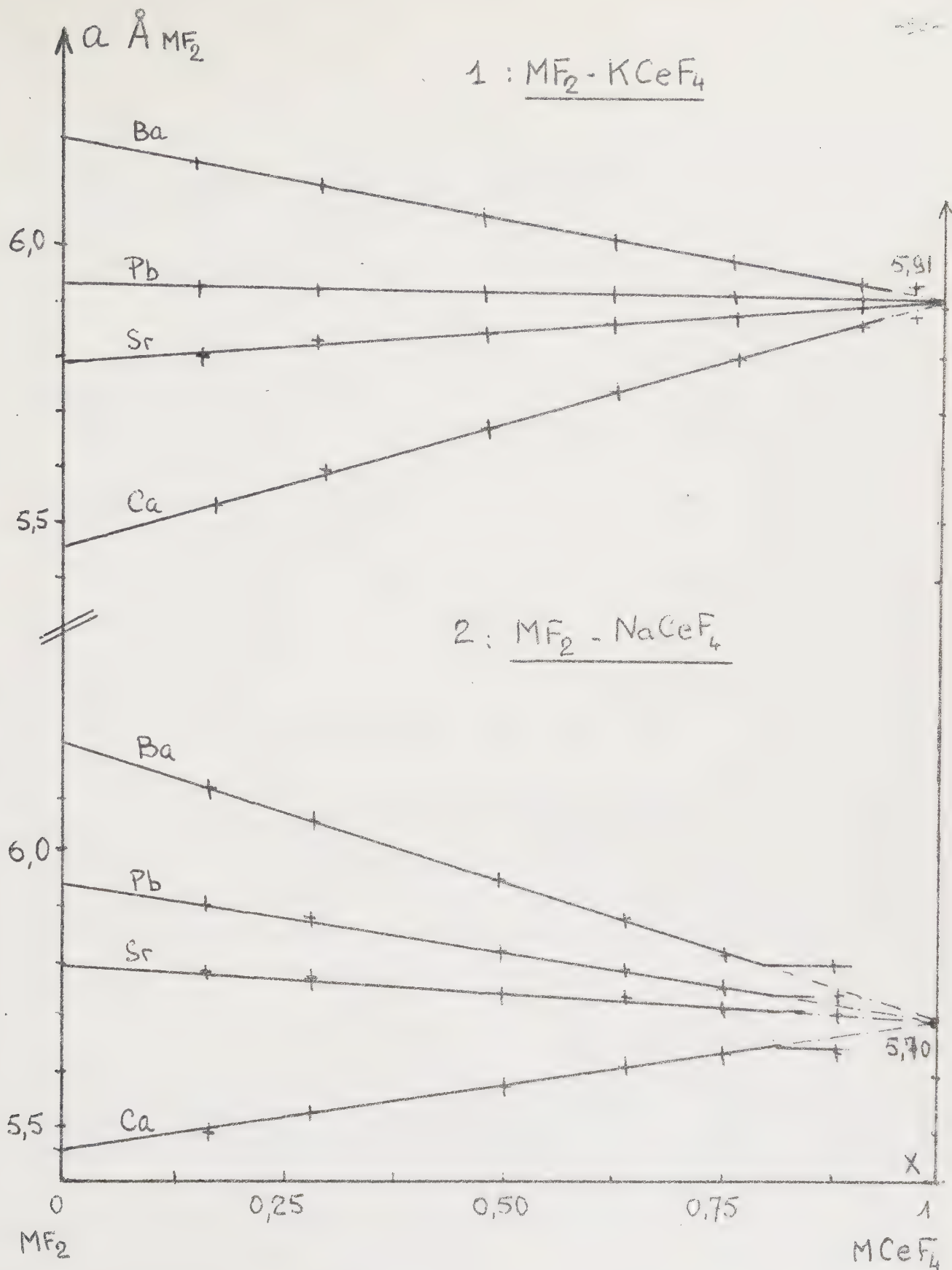


Figure 1: Variation des paramètres dans les systèmes

1) $\text{MF}_2 - \text{KCeF}_4$

2) $\text{MF}_2 - \text{NaCeF}_4$

- Pour les systèmes $\text{NaCeF}_4\text{-MF}_2$

M	a MF_2 Å	a sol. sol. lim. Å	limite sol. sol.
Ca	5,463	5,65	$0 < x < 0,82$
Sr	5,800	5,71	$0 < x < 0,85$
Ba	6,200	5,80	$0 < x < 0,80$
Pb	5,94	5,74	$0 < x < 0,85$

- Pour les systèmes $\text{KCeF}_4\text{-MF}_2$

M	a MF_2 Å	a sol. sol. lim. Å	limite sol. sol.
Ca	5,463	5,88	$0 < x < 0,96$
Ba	6,200	5,92	$0 < x < 0,95$

x : fraction molaire de $\frac{\text{MCeF}_4}{2}$

Si M = Pb et Sr, le paramètre variant très peu, il est impossible de déterminer les limites de solubilité, mais il semble qu'il y ait dans ces deux cas une solution solide continue pour $0 < x < 1$, l'apparition de la phase hexagonale ne se produisant pratiquement que pour la composition KCeF_4 . La mesure des masses volumiques ne permet pas, non plus, de fixer le domaine de solubilité.

Pour essayer d'évaluer ces limites nous avons repris l'étude du système binaire $\text{CeF}_3\text{-KF}$. Quelles que soient les températures et durées de chauffe nous obtenons une phase hexagonale pour la composition équimoléculaire identique à celle signalée dans la littérature (53-54-22).

Des études par analyse thermique différentielle ne permettent pas d'observer un passage hypothétique de la forme hexagonale à la forme cubique à faces centrées type fluorine également signalée.

Par contre, si au mélange des fluorures CeF_3 et KF on ajoute une petite quantité (inférieure à 1 %) de fluorure de plomb β cristallisant dans le système cubique type fluorine, nous obtenons la forme cubique de KCeF_4 , avec un paramètre $5,910 \text{ \AA}$ très proche de celui donné dans la littérature. La courbe d'analyse thermique différentielle sous gaz inerte parfaitement desséché ne fait apparaître aucun pic pouvant correspondre au passage de la forme cubique à la forme hexagonale.

Il semble donc que l'addition d'un fluorure cubique type fluorine même en quantité très faible, stabilise la forme cubique de KCeF_4 ; la solution solide dans le ternaire $\text{CeF}_3\text{-KF-PbF}_2$ est pratiquement continue. Il en est de même dans le système avec SrF_2 .

L'extrapolation des droites $a = f(x)$ (a paramètre de maille de la solution solide ; x fraction molaire de MCeF_4) donne pour $x = 1$ une valeur de $5,91 \text{ \AA}$ pour le ternaire $\text{KCeF}_4\text{-MF}_2$ et de $5,70 \text{ \AA}$ pour $\text{NaCeF}_4\text{-MF}_2$ (figure 1). Ces deux valeurs correspondent à la maille cubique type fluorine de KCeF_4 et NaCeF_4 . La valeur trouvée pour KCeF_4 : $5,91 \text{ \AA}$ est analogue à celle signalée dans la littérature : $5,906 \text{ \AA}$. Cette forme cubique ne semble exister qu'en présence d'impureté.

II - ETUDE du SYSTEME TERNAIRE à BASSE TEMPERATURE $\theta < 600^\circ\text{C}$

L'étude des systèmes ternaires à température inférieure à 600°C nous conduit à des composés de deux types :

- $\text{CeF}_3\text{-MF}_2\text{-M}'\text{F}$ pour $\text{M} = \text{Ca}$ et Ba et $\text{M}' = \text{Na}$ et K

- $\text{CeF}_3\text{-MF}_2\text{-3 KF}$ pour $\text{M} = \text{Sr}$ et Pb

A) Composés du type $\text{CeF}_3\text{-MF}_2\text{-M}'\text{F}$

Les conditions opératoires employées, 580°C pendant 3 jours, sont très particulières et permettent seules d'obtenir ces composés. A température inférieure à 580°C , il n'y a pas réaction, à température plus élevée : 600°C l'analyse radiocristallographique montre la présence de deux phases : $\text{M}'\text{CeF}_4 + \text{MF}_2$ sauf pour le ternaire $\text{CeF}_3\text{-PbF}_2\text{-M}'\text{F}$. Nous verrons plus loin que ces produits ont une stabilité thermique très faible, ce qui explique ce phénomène quelque peu déroutant.

Les produits obtenus sont blancs, légèrement hygroscopiques et parfaitement cristallisés. Les diffractogrammes peuvent être indexés dans le système hexagonal. Le Tableau I montre le spectre de diffraction des rayons X pour le composé $\text{CeF}_3\text{-BaF}_2\text{-KF}$, les autres sont donnés dans la partie annexe, la succession des indices est la même dans tous les cas ; nous proposons les paramètres suivants :

Composé	Paramètres $\pm 0,005 \text{ \AA}$		$d_{\text{exp}} \pm 0,06$	d_{th}	z
	a	c			
$\text{CeF}_3\text{-CaF}_2\text{-NaF}$	6,151	3,482	4,40	4,48	1
$\text{CeF}_3\text{-CaF}_2\text{-KF}$	6,350	3,619	4,50	4,47	1
$\text{CeF}_3\text{-BaF}_2\text{-NaF}$	6,352	3,626	5,56	5,56	1
$\text{CeF}_3\text{-BaF}_2\text{-KF}$	6,590	3,765	5,00	5,05	1

TABLÉAU I

$\text{CeF}_3\text{-BaF}_2\text{-KF}$						
$d_{\text{exp.}}$	$d_{\text{cal.}}$	I/I_0	h	k	l	
5,712	5,693	20	1	0	0	
3,299	3,291	100	1	1	0	
3,173	3,180	100	1	0	1	
2,493	2,493	20	1	1	1	
2,263	2,269	90	2	0	1	
1,908	1,898	55	3	0	0	
1,873	1,872 ₅	80	2	1	1	
1,651	1,646	45	2	2	0	
1,580	1,578	10	3	1	0	
1,468	1,467	20	3	1	1	
1,350	1,349	25	4	0	1	
1,290	1,283	15	4	1	0	
	1,285		3	2	0	

Il existe une analogie certaine entre ces composés $\text{CeMM}'\text{F}_6$ et le minéral "gagarinite" (36-37) de formule approximative Ca Na Tr F_6 cristallisant dans le système hexagonal $\bar{6}$ type U Cl_3 et ayant pour paramètres

$$\begin{cases} a = 5,99 \pm 0,03 & \text{\AA} \\ c = 3,53 \pm 0,03 & \text{\AA} \end{cases} \quad Z = 1$$

Le fait que la maille de la "gagarinite" soit plus petite est explicable : le cation trivalent terre rare est en fait un mélange de lanthanides et d'yttrium possédant nécessairement un rayon ionique plus petit que celui du cérium.

Stabilité thermique :

L'analyse thermique différentielle sous gaz inerte desséché (figure 2) montre un pic endothermique à 560°C correspondant à la décomposition du produit. En effet l'analyse radiocristallographique effectuée sur l'échantillon pris juste après le pic d'A.T.D. montre l'existence de deux phases $\text{MCeF}_4 + \text{MF}_2$. Il est impossible de poursuivre l'expérience à des températures supérieures à 700°C si $\text{M} = \text{K}$ ou à 800°C si $\text{M} = \text{Na}$; car les composés MCeF_4 et MF se subliment. Nous voyons donc que ces produits ont un domaine de stabilité thermique très restreint : $\theta < 580^\circ\text{C}$ ils ne se forment pas à partir de leurs constituants ; $\theta > 600^\circ\text{C}$ ils se décomposent.

Droite MCeF_4 - "gagarinite"

BURNS a étudié les positions des atomes dans la maille de NaNdF_4 (38) à l'aide d'un monocristal et a montré une analogie avec celles des atomes de la "gagarinite" signalée par VORONKOVA (37) (Tableau II)

TABLEAU II

Atomes	"Gagarinite "			:	NaNdF ₄			Atomes
	x	y	z	:	x	y	z	
TR.Ca	0	0	0	:	0	0	0	Nd
TR.Ca	2/3	1/3	1/2	:	2/3	1/3	1/2	1/2Na- 1/2Nd
F	0,651	0,060	0	:	0,634	0,043	0	F(1)
F	0,726	0,742	1/2	:	0,734	0,754	1/2	F(2)
Na	1/3	2/3	3/4	:	1/3	2/3	0,656	1/2 Na + lacune

Il n'existe pas d'étude structurale récente de NaCeF₄ toutefois BURNS prétend une analogie entre les structures de NaNdF₄ et NaCeF₄. Compte tenu de ce résultat, on peut donc s'attendre à trouver une solution solide continue entre NaCeF₄ et les "gagarinites" CeF₃-MF₂-NaF.

L'existence de solutions solides dans les systèmes contenant du potassium semble, par contre, improbable du fait de la différence des groupes d'espaces.

Les études de solubilité effectuées pour les composés contenant les cations Na et K, le cation divalent étant le baryum, ont montré que, dans les deux cas, il n'y avait pas de solutions solides.

Droite M'M CeF₆ - CeF₃ (M' = K ; M = Ba)

VORCIKOW et ses collaborateurs (37) indiquaient pour la "gagarinite" une composition Na₂Ca₂TR₃F₁₅ soit, pour la maille cristalline Na_{0,8}Ca_{0,8}TR_{1,2}F₆. Cela laissait prévoir une possibilité de non

stoechiométrie pour la "gagarinite" entre les compositions $\text{MM}'\text{CeF}_6$ et CeF_3 .

L'étude de la droite $\text{KBaCeF}_6\text{-CeF}_3$ a vérifié cette hypothèse : les résultats obtenus sont résumés dans le tableau III.

TABLERAU III

Températures et durées de chauffe		Domaine de solubilité	Paramètres limites	
			a : $+0,005A$	c : $+0,005A$
580°C	3 jours	$0 < x < 0,25$	6,425	3,695
550°C	5 jours	$0,10 < x < 0,35$	6,356	3,660
500°C	5 jours	$0,12 < x < 0,37$	6,354	3,660
400°C	15 jours	$0,35 < x < 0,70$	6,100	3,560
< 400°C	15 jours	pas de réaction		

x : fraction molaire de CeF_3

Il n'est pas impossible que la solution solide s'étende encore plus vers CeF_3 en chauffant beaucoup plus longtemps à température un peu plus basse.

Nous observons deux phénomènes :

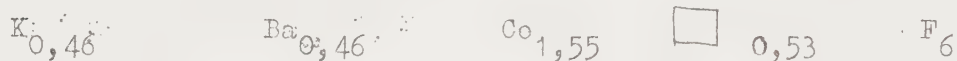
- La "gagarinite" peut dissoudre une quantité d'autant plus grande de CeF_3 que la température de travail est plus basse, ce qui est assez

surprenant.

- De plus la "gagarinite" stoechiométrique se forme d'autant plus difficilement que la température est plus basse.

On observe donc une phase non stoechiométrique "gagarinite" dont l'étendue augmente quand la température diminue et dont le domaine se déplace vers la composition CeF_3 quand la température diminue.

La composition la plus riche en CeF_3 que nous ayons obtenue ($\theta = 400^\circ\text{C}$; $x = 0,70$) correspond à :



$\square$ représentant une lacune cationique.

Ces résultats confirment la nature non stoechiométrique de la "gagarinite" observée dans le minéral (36 - 37). La mesure de la masse volumique montre que la phase non stoechiométrique est à lacunes de cations. Si nous traçons (figure 2) les courbes $a = f(x)$ et $c = f(x)$ pour le système $\text{KBaCeF}_6\text{-CeF}_3$ nous obtenons deux droites s'extrapolant pour $x = 1$ en deux points d'ordonnée $5,9 \text{ \AA}$ et $3,48 \text{ \AA}$ correspondant aux paramètres d'une maille hexagonale de CeF_3 type UCl_3 et ayant pour paramètres :

$$\begin{cases} a = 5,90 \text{ \AA} \\ c = 3,48 \text{ \AA} \end{cases}$$

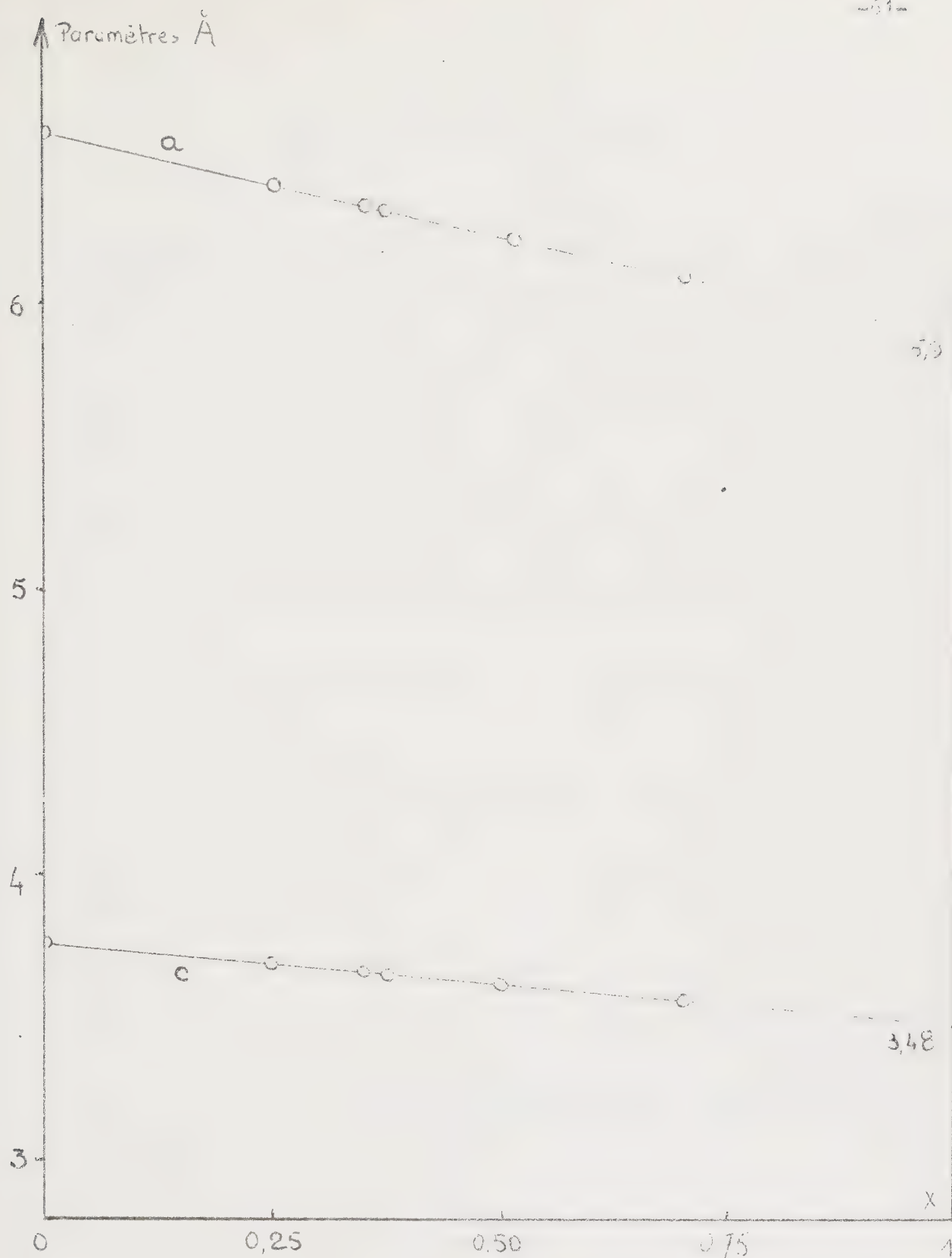


Figure 2: Etude du système $\text{ZrCeF}_6\text{-CeF}_3$.

Variation des paramètres a et c de la maille hexagonale

x : fraction molaire de CeF_3

B) Composés du type $\text{CeF}_3\text{-MF}_2\cdot 3\text{KF}$

Si le cation divalent M est soit du strontium, soit du plomb nous n'obtenons jamais, dans nos conditions opératoires, de composés type "gagarinite". Par contre l'étude de la droite $\text{CeF}_3\cdot\text{Sr}$ (ou Pb) $\text{F}_2\text{-M}'\text{F}$ révèle pour $\text{M}'=\text{K}$ l'existence d'un composé défini de composition K_3SrCeF_8 ou K_3PbCeF_8 soit $\text{CeF}_3\text{-Sr}$ (ou Pb) $\text{F}_2\text{-3KF}$. On obtient ces composés en chauffant à 580°C pendant 3 jours le mélange des fluorures. Les produits obtenus sont blancs, bien cristallisés, mais très hygroscopiques.

Les diffractogrammes sont parfaitement analogues à ceux des phases "gagarinite". Le tableau IV montre l'analogie des spectres de diffraction de KBaCeF_6 et de K_3SrCeF_8 , celui du composé avec PbF_2 est à peu près identique (nous le donnons dans la partie annexe).

Les paramètres proposés, dans le système hexagonal sont :

Composés	Paramètres $\pm 0,005 \text{ \AA}$		$d_{\text{exp}} \pm 0,06$	$d_{\text{cal.}}$ pour 1 mole	Z
	a	c			
K_3SrCeF_8	6,470	3,790	3,55	6,005	0,59
K_3PbCeF_8	6,502	3,808	4,45	7,45	0,60

La similitude des paramètres entre les deux composés est normale : les rayons ioniques de $\text{Sr}^{2+} = 1,27 \text{ \AA}$ et $\text{Pb}^{2+} = 1,32 \text{ \AA}$ sont peu différents.

TABLEAU IV

K_3SrCeF_8							$KBaCeF_6$						
$d_{exp.}$	$d_{cal.}$	I/I_0	h	k	l		$d_{exp.}$	$d_{cal.}$	I/I_0	h	k	l	
5,604	5,610	25	1	0	0		5,712	5,693	20	1	0	0	
3,241	3,234	100	1	1	0		3,299	3,291	100	1	1	0	
3,100	3,094	80	1	0	1		3,173	3,180	100	1	0	1	
2,463	2,465	10	1	1	1		2,493	2,488	20	1	1	1	
2,252	2,248	60	2	0	1		2,263	2,269	90	2	0	1	
2,125	2,117	15	2	1	0		1,908	1,898	55	3	0	0	
1,870	1,870	20	3	0	0		1,873	1,872 ₅	80	2	1	1	
1,850	1,856	85	2	1	1		1,651	1,646	45	2	2	0	
1,619	1,618	30	2	2	0		1,580	1,578	10	3	1	0	
1,550	1,552	8	3	1	0		1,468	1,467	20	3	1	1	
1,437	1,435	15	3	1	1		1,350	1,349	25	4	0	1	
1,403	1,402	8	4	0	0		1,290	$\begin{cases} 1,283 \\ 1,285 \end{cases}$	15	$\begin{cases} 4 \\ 3 \end{cases}$	$\begin{cases} 1 \\ 2 \end{cases}$	$\begin{cases} 0 \\ 0 \end{cases}$	

On peut admettre, aux erreurs d'expérience près, qu'il y a 0,60 motif $K_3M\text{CeF}_8$ par maille, ce qui correspond à la formule



$\square$: lacune anionique

la maille contenant trois cations au total.

On voit donc que la maille de ces composés définis, comme celle des "gagarinites" stoechiométriques, contient trois cations par maille. Par contre il y a 1,2 lacunes d'anions par maille.

En ce qui concerne les sites cationiques, près de la moitié des ions K^+ doivent occuper statistiquement les sites M^{++}/M^{+++} , ce qui est assez explicable compte tenu de la faible différence des rayons des cations ($K^+ = 1,33 \text{ \AA}$; $Pb^{2+} = 1,32 \text{ \AA}$; $Sr^{2+} = 1,27 \text{ \AA}$ et $Ce^{3+} = 1,18 \text{ \AA}$). Mais ce fait devrait conduire, plutôt, à l'existence d'un domaine de solution solide à lacunes anioniques entre la composition de la "gagarinite" et MF, ce que contredit l'expérience.

Stabilité thermique

L'étude par analyse thermique différentielle de $K_3\text{SrCeF}_8$ montre un pic endothermique à 590°C (expérience effectuée sous gaz inerte desséché). Le diffractogramme effectué sur l'échantillon pris juste après le pic révèle la présence de plusieurs phases : $K_3\text{CeF}_6$, SrF_2 , KCeF_4 et KF. Sachant que $K_3\text{CeF}_6$ se décompose à 600°C (chapitre 1) suivant la réaction :



on en déduit que le pic observé correspond à la décomposition primaire du produit selon :



K_3CeF_6 se décomposant presque immédiatement en KCeF_4 et KF .

La température de décomposition de K_3PbCeF_8 est légèrement inférieure à celle de K_3SrCeF_8 : 585°C . L'analyse radiocristallographique du résidu de décomposition montre l'existence de la forme cubique haute température de KPbCeF_6 et de KF .



CONCLUSIONS

Cette étude nous a permis de montrer que :

- il existe un large domaine de solubilité entre $\text{M}'\text{CeF}_4$ et MF_2 et que, dans le cas du potassium, la solution solide est quasi continue avec $\text{M}=\text{Sr}$ et Pb .
- la phase cubique de KCeF_4 ne semble exister qu'en présence d'une très faible trace d'impureté (PbF_2 par exemple).
- On peut obtenir des phases type "gagarinite" pour des cations autres que Ca^{2+} et Na^+ et qu'il existe un domaine de non stoechiométrie, à lacunes de cations, entre $\text{MM}'\text{CeF}_6$ et CeF_3 .
- Il existe enfin des composés définis type K_3MCeF_8 avec $\text{M} = \text{Sr}$ et Pb , de structure analogue à celle de la "gagarinite" stoechiométrique mais certains sites anioniques de la maille resteraient vacants.

3ème partie

SYSTEMES CeF_3 - OXYDES, SULFURES et SELENIURES
=====

CHAPITRE I

=====

ETUDE des SYSTEMES CeF_3 - OXYDES de METAUX

DI, TRI et TETRAVALENTS

Nous avons vu que CeF_3 pouvait se dissoudre dans les fluorures divalents en formant des solutions solides type fluorine. La faible différence d'encombrement des ions fluorure et oxyde (rayons ioniques $\text{F}^- = 1,33 \text{ \AA}$, $\text{O}^{2-} = 1,32 \text{ \AA}$) nous a conduit à étudier les systèmes $\text{CeF}_3\text{-MO}_2$ ($\text{M} = \text{Th}$, et Ce_{IV}), les oxydes MO_2 de ces trois éléments cristallisant, comme les fluorures divalents, dans le système cubique Fm $3m$ type fluorine.

D'autre part, si la littérature signale l'oxyfluorure de cérium III, les paramètres donnés par différents auteurs divergent sensiblement : $5,66$ à $5,73 \text{ \AA}$ (48). Nous avons donc étudié le système $\text{CeF}_3\text{-Ce}_2\text{O}_3$ afin de préciser les résultats connus. Les oxyfluorures type $\text{M}_{\text{III}}\text{OF}$ (43 à 47) peuvent cristalliser dans trois systèmes : cubique à faces centrées type fluorine, rhomboédrique ou quadratique, ces deux dernières formes apparaissant comme de faibles déformations de la maille fluorine. De plus il nous a paru intéressant de généraliser l'étude aux systèmes $\text{CeF}_3\text{-M}_2\text{O}_3$ en prenant pour M le Lanthane et le praséodyme de taille voisine de celle du cérium et l'yttrium beaucoup plus petit.

L'existence d'une phase oxyfluorure type fluorine déformée dans le système $\text{CeF}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ où les rayons des deux cations sont assez différents suggérerait une possibilité de trouver de telles phases dans les systèmes CeF_3 -oxydes divalents; nous avons donc étendu notre étude aux systèmes CeF_3 -oxydes de magnésium, calcium, strontium et baryum.

1) Systèmes $\text{CeF}_3\text{-MO}_2$

Nous avons étudié les systèmes $\text{CeF}_3\text{-MO}_2$ ($\text{M} = \text{Th}$ et Ce_{IV}). On pouvait s'attendre à avoir dans ces trois cas des résultats analogues, les rayons ioniques des deux cations M_{IV} étant peu différents ($\text{Th}_{\text{IV}} = 1,10 \text{ \AA}$ et $\text{Ce}_{\text{IV}} = 1,02 \text{ \AA}$) l'expérience montre en fait des différences importantes. Une première partie traitera du système $\text{CeF}_3\text{-ThO}_2$ et dans un deuxième temps nous étudierons le système $\text{CeF}_3\text{-CeO}_2$

A) Systèmes $\text{CeF}_3\text{-ThO}_2$ (49)

Les techniques d'étude sont les mêmes que celles utilisées pour les systèmes $\text{CeF}_3\text{-MF}_2$. Les températures et durées de chauffe sont 1 150°C et 8 heures.

L'analyse radiocristallographique ainsi que la mesure des masses volumiques montrent un domaine de solubilité de CeF_3 dans ThO_2 jusqu'à 63 moles % de CeF_3 . Le paramètre de la maille cubique à faces centrées type fluorine passe de 5,60 Å pour ThO_2 à 5,78 Å pour la solution solide limite (figure 1).

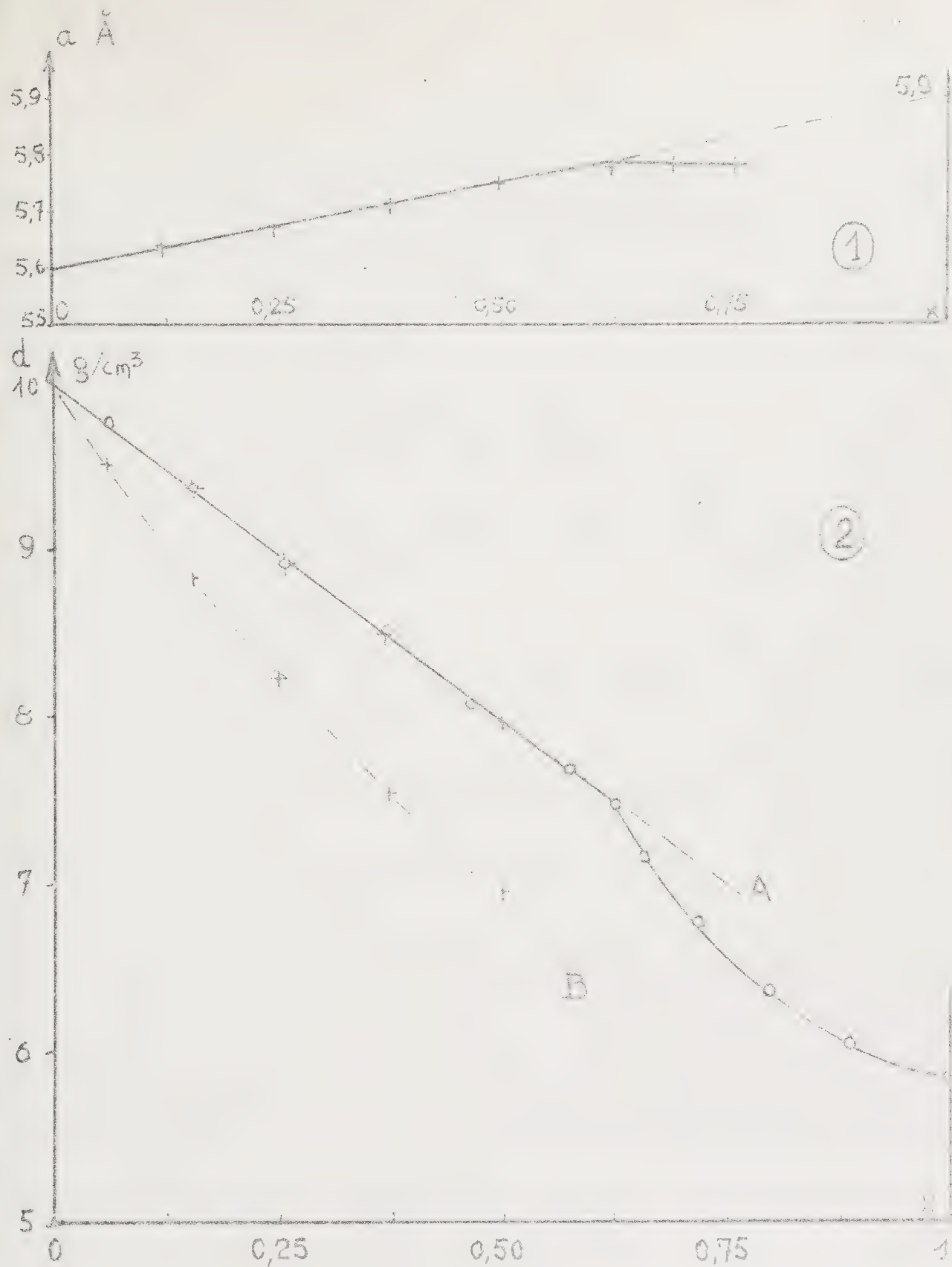


Figure 1: 1) Variation du paramètre en fonction de x .

2) Variation de la masse volumique en fonction de x .

o points expérimentaux

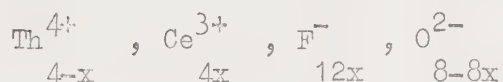
A) anions interstitiels

+ points théoriques

B) lacunes cationiques

Les deux modes de substitution envisagés dans le cas des fluorures sont encore ici possibles, si l'on admet une distribution statistique des anions fluorures et oxydes.

A) Solution solide à anions interstitiels, la maille contient alors :



B) Solution solide à lacunes cationiques de formule :



où $\square$ représente un site cationique vide

x : fraction molaire de CeF_3

Les courbes de masses volumiques correspondant aux deux modes de substitution sont respectivement (A) pour la solution solide à anions interstitiels et (B) pour la solution solide à lacunes cationiques. (A) est une droite et (B) une courbe (d'ailleurs très proche d'une droite). La comparaison des courbes expérimentales et théoriques montre que la solution solide est à anions interstitiels ; la formule est donc :



avec $0 < x < 0,625$

L'étude du système $\text{CeF}_3\text{-ThO}_2$ montre qu'il existe une grande analogie avec les systèmes $\text{CeF}_3\text{-MF}_2$ ($M = \text{Ca, Sr et Ba}$) étudiés précédemment : limites de solubilité et mode de substitution sont identiques. Les solubilités sont :

$\text{CaF}_2\text{-CeF}_3$	0	$\angle x$	$\angle 0,66$
$\text{SrF}_2\text{-CeF}_3$	0	$\angle x$	$\angle 0,70$
$\text{BaF}_2\text{-CeF}_3$	0	$\angle x$	$\angle 0,548$
$\text{ThO}_2\text{-CeF}_3$	0	$\angle x$	$\angle 0,625$

B) Système $\text{CeF}_3\text{-CeO}_2$ (50)

Contrairement à ce que nous pouvions attendre, l'analyse radiocristallographique du système $\text{CeF}_3\text{-CeO}_2$ révèle, dans des conditions expérimentales identiques (1 150°C pendant 8 heures) un large domaine de solubilité s'étendant de part et d'autre de la composition équimoléculaire.

1) Analyse radiocristallographique :

La figure 2 montre l'allure des diffractogrammes pour différentes valeurs de x.

Pour des compositions riches en CeF_3 , nous obtenons un spectre de diffraction qui s'indice dans le système cubique à faces centrées type fluorine. Ainsi pour $x = 0,5$ le paramètre de la maille est :

$$a = 5,680 \pm 0,005 \text{ \AA}$$

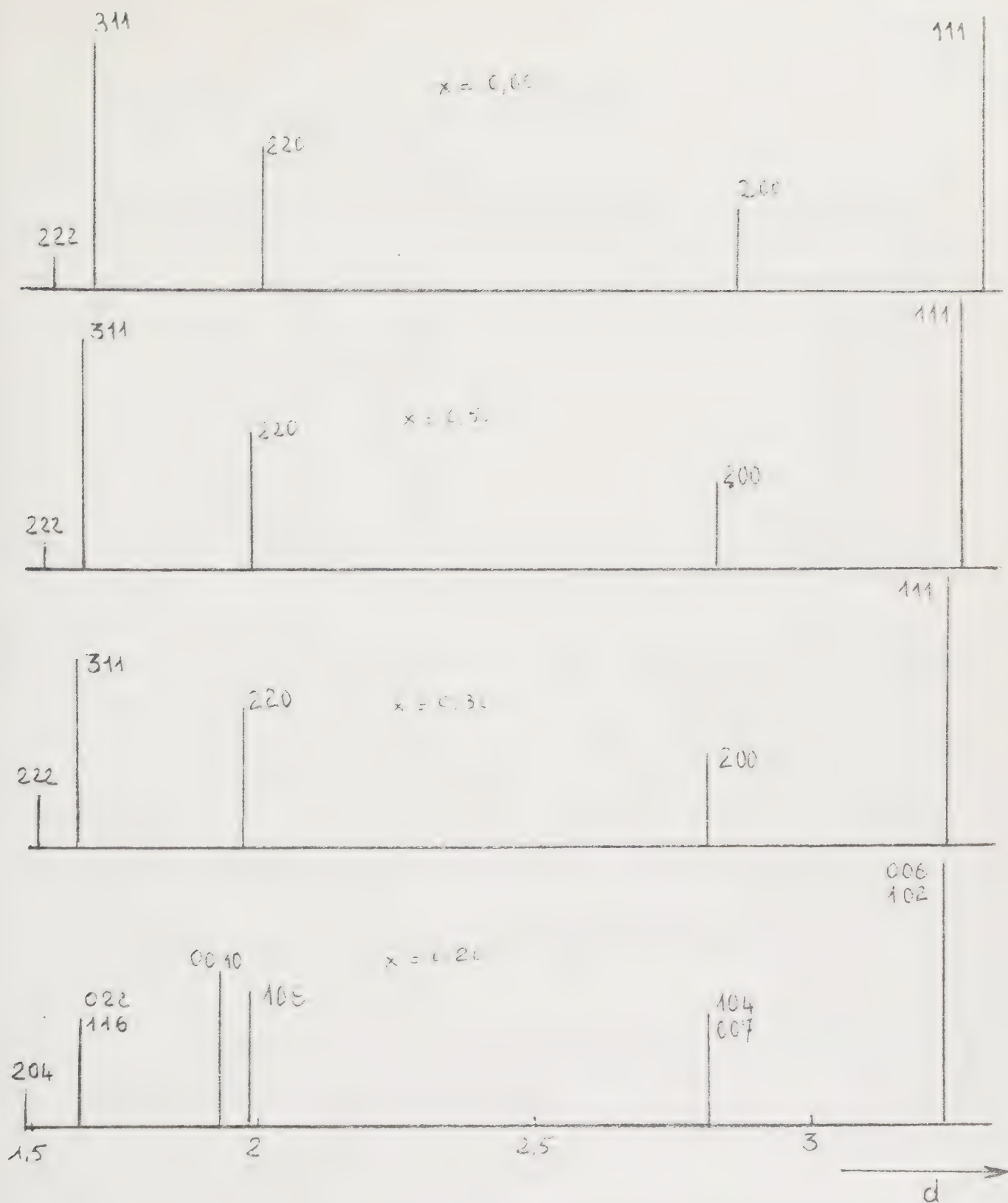


Figure 2: Diffractogrammes pour différentes valeurs de x (fraction molaire de CeF_2 , dans le système CeF_3 - CeF_2).

Le diffractogramme est le suivant :

$\text{CaF}_2-\text{CaCl}_2$

$d_{\text{exp.}}$	$d_{\text{cal.}}$	I/I_0	h	k	l
3,280	3,279 ₅	100	1	1	1
2,841	2,840	30	2	0	0
2,008	2,009	50	2	2	0
1,710	1,705	90	3	1	1
1,640 ₅	1,640	10	2	2	2

Quand le pourcentage en oxyde augmente, les raies du diffractogramme deviennent de plus en plus larges et la raie d'indice 220 apparaît nettement dédoublée pour $x < 0,25$. Ce dédoublement correspond à une déformation de la maille et non à l'apparition d'une phase nouvelle ; on peut indiquer ce nouveau spectre dans le système rhomboédrique. Il est très difficile, sinon impossible de déterminer exactement le passage de la maille cubique type fluorine à la maille rhomboédrique, car, si l'appareil utilisé était plus sensible, on verrait certainement apparaître le dédoublement pour des valeurs de x supérieures à 0,25.

La variation du volume molaire est sensiblement linéaire à l'intérieur du domaine de solubilité (figure 3).

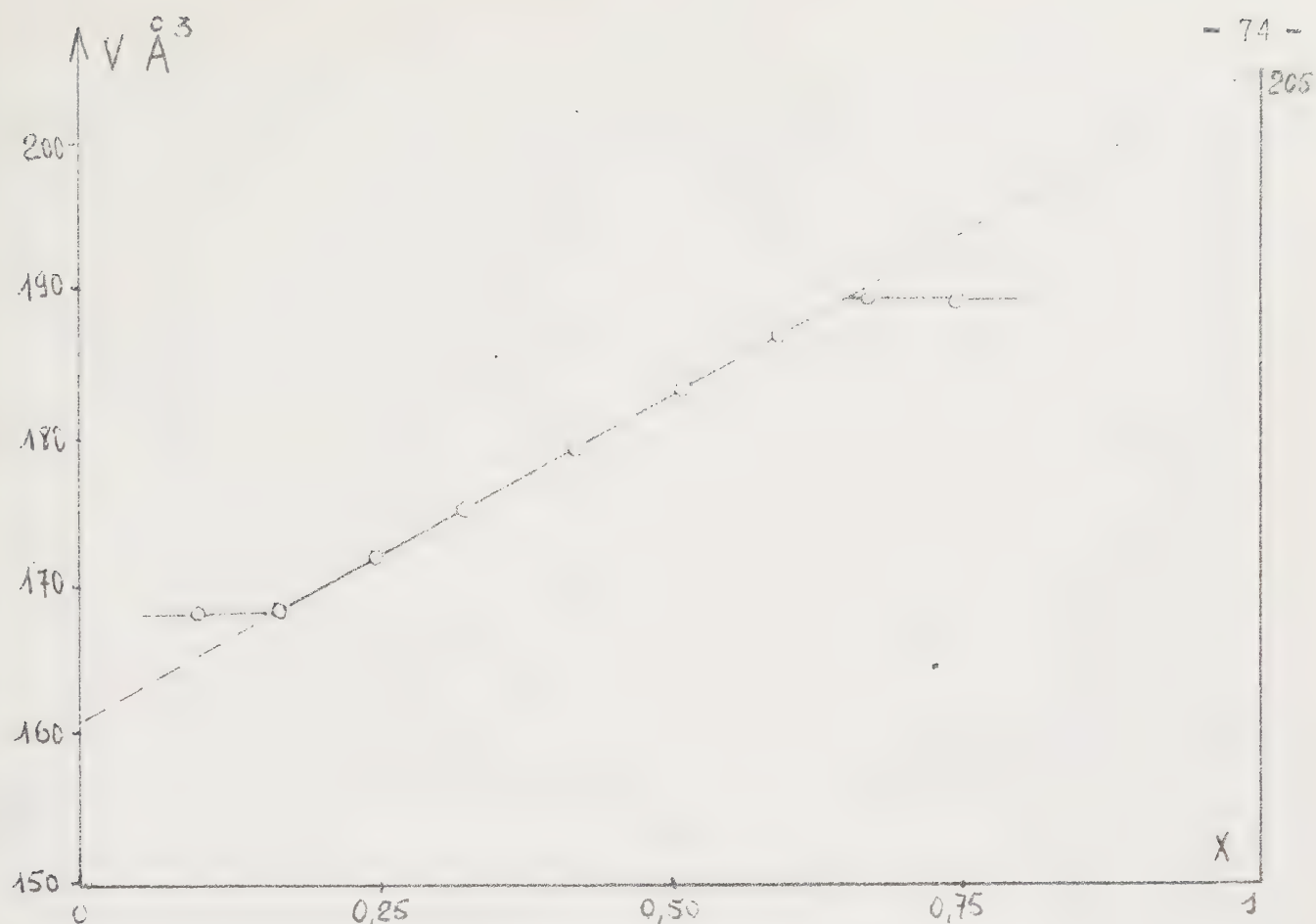


Figure 3 : Système $\text{CeO}_2\text{-CeF}_3$

Variation du volume occupé par quatre moles

2) Masses volumiques

Comme nous l'avons vu dans l'étude du système $\text{CeF}_3\text{-ThO}_2$, les deux modes de substitution envisagés sont encore possibles.

La comparaison entre les deux courbes théoriques pour chaque mode de substitution (figure 4) et la courbe expérimentale montre que la solution solide est à excès d'anions.

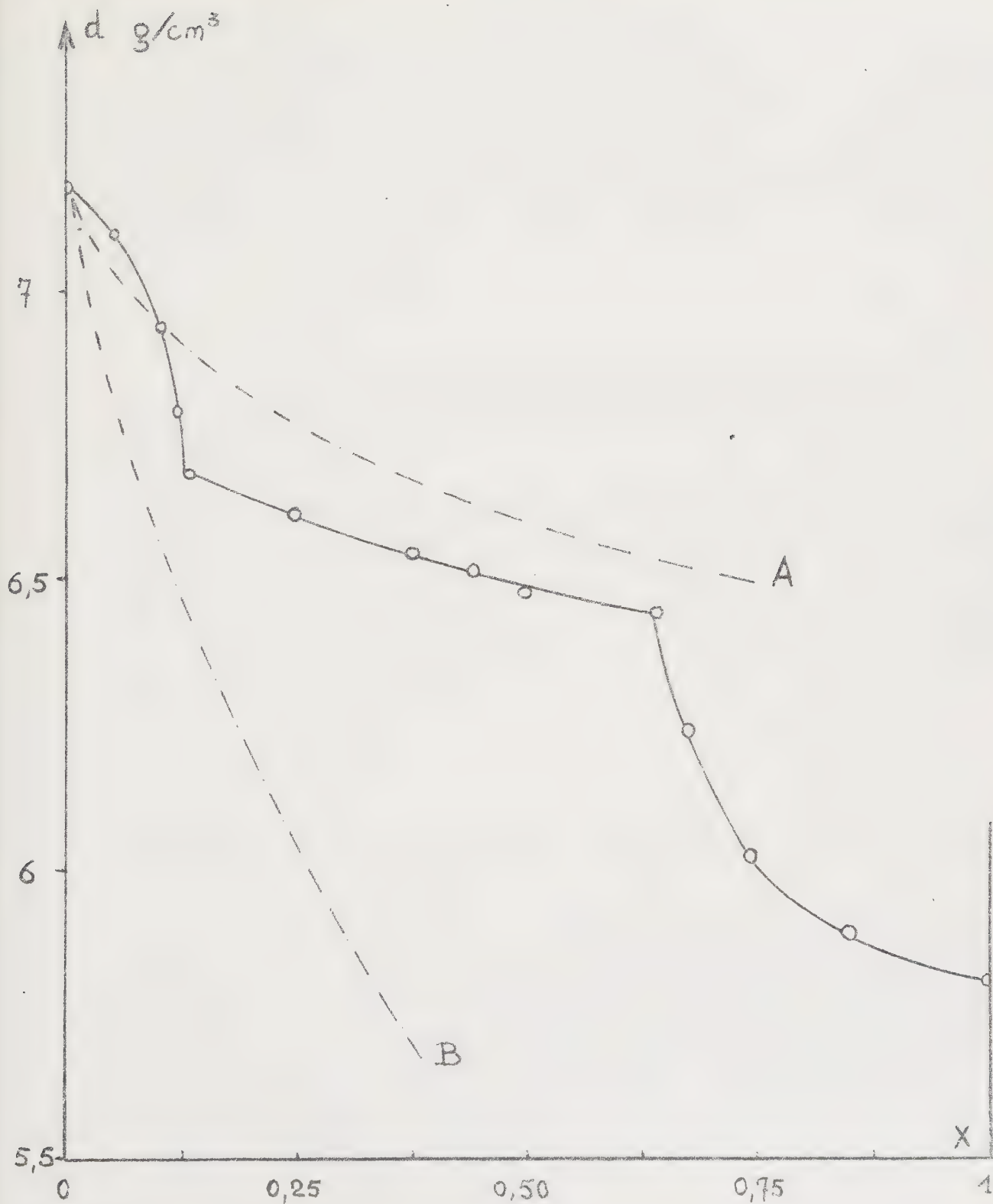


Figure 4: Variation de la masse volumique dans le système $\text{CeO}_2\text{-CeF}_3$
 A) Courbe théorique à anions interstitiels
 B) Courbe théorique à lacunes anioniques

Toutefois la courbe expérimentale correspond à des densités légèrement inférieures à celles calculées. Ceci peut s'expliquer par la présence dans la structure de lacunes anioniques et cationiques en nombre égal (environ 2 %). L'analyse radiocristallographique et la mesure des masses volumiques permettent de déterminer les limites de solubilité :

$$0,17 < x < 0,65$$

Le mode de substitution est le même dans les systèmes $\text{CeF}_3\text{-CeO}_2$ et $\text{CeF}_3\text{-ThO}_2$, mais ces systèmes diffèrent quant au domaine de solubilité.

Une étude qualitative rapide du système $\text{CeF}_3\text{-UO}_2$ montre que ce système est analogue à $\text{CeF}_3\text{-CeO}_2$: solution solide de part et d'autre de la composition équimoléculaire et différent du système $\text{CeF}_3\text{-ThO}_2$ où la solution solide commence à $x = 0$. Les faibles différences entre les rayons ioniques de Ce_{IV} , Th_{IV} et U_{IV} ne permettent pas d'expliquer de telles différences.

II Systèmes $\text{CeF}_3\text{-M}_2\text{O}_3$ $\text{M} = \text{La, Ce, Pr et Y}$

Les systèmes CeF_3 - oxydes d'aluminium, gallium, indium et chrome ne conduisent, dans nos conditions opératoires, à aucun composé défini ni à aucune solution solide ; nous avons toujours observé deux phases : $\text{M}_2\text{O}_3 + \text{CeF}_3$ par analyse radiocristallographique. Par contre avec les oxydes de lanthane, de lanthanides et d'yttrium, nous obtenons des solutions solides limitées au voisinage de la composition équimoléculaire, c'est-à-dire $\text{CeF}_3\text{-M}_2\text{O}_3$. Nous donnons, dans une première partie,

les résultats relatifs aux sesquioxydes de lanthane et praséodyme dont les rayons sont proches de celui du cérium ($\text{La}^{3+} = 1,22 \text{ \AA}$; $\text{Ce}^{3+} = 1,18 \text{ \AA}$; $\text{Pr}^{3+} = 1,16 \text{ \AA}$) et à celui d'yttrium beaucoup plus petit ($\text{Y}^{3+} = 1,06 \text{ \AA}$). Des essais qualitatifs montrent qu'il existe également des solutions solides avec les sesquioxydes de néodyme et de samarium.

Dans une deuxième partie nous étudierons le système $\text{CeF}_3\text{-Ce}_2\text{O}_3$.

A) Systèmes $\text{CeF}_3\text{-M}_2\text{O}_3$ ($\text{M} = \text{La}, \text{Pr}, \text{et Y}$) (49)

L'étude radiocristallographique montre un domaine de solution solide cubique pour le lanthane et le praséodyme, rhomboédrique pour l'yttrium. Nous donnons (Tableau I) les diffractogrammes pour les mélanges équimoléculaires. Nous proposons les paramètres de maille suivants :

Composés	Paramètre en $\text{\AA}$	d_{exp}	$d_{\text{calc.}}$	Z
		$\pm 0,005 \text{ \AA}$		
$\text{CeF}_3\text{-La}_2\text{O}_3$	cubique : $a = 5,765 \pm 0,006$	5,95	6,04	4
$\text{CeF}_3\text{-Pr}_2\text{O}_3$	cubique : $a = 5,675 \pm 0,005$	6,44	6,41	4
$\text{CeF}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$	rhomboédrique maille hexagonale triple $\left\{ \begin{array}{l} a = 3,762 \pm 0,005 \\ c = 18,90 \pm 0,01 \end{array} \right.$	5,80	5,85	6

TABLEAU I

CeF ₃ -La ₂ O ₃						CeF ₃ -Pr ₂ O ₃					
d _{exp}	d _{cal}	I/I ₀	h	k	l	d _{exp}	d _{cal}	I/I ₀	h	k	l
2,334	3,328	100	1	1	1	3,276	3,277	100	1	1	1
2,882	2,882	30	2	0	0	2,838	2,838	30	2	0	0
2,368	2,363	7	2	1	1	2,324	2,317	5	2	1	1
2,041	2,037	50	2	2	0	2,013	2,006	50	2	2	0
1,745	1,745	45	3	1	1	1,714	1,710	40	3	1	1
1,670	1,666	5	2	2	2	1,641	1,640	2	2	2	2
1,441	1,441	5	4	0	0	1,413	1,418	5	4	0	0

CeF₃ - Y₂O₃

d _{exp}	d _{cal}	I/I ₀	h	k	l
3,087	3,082	100	1	0	2
2,680	2,680	20	1	0	4
2,074	2,080	8	1	0	7
1,909	1,912	50	1	0	8
1,890	1,890	55	0	0	10
1,629	1,629	40	2	0	0
1,405	1,402	8	1	1	9

Dans les systèmes $\text{CeF}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ et $\text{CeF}_3\text{-Pr}_2\text{O}_3$, les raies d'indice 200, 220 et 311 sont larges, ce qui peut indiquer un dédoublement ; on peut donc envisager une maille quadratique avec un rapport $\frac{c}{a} \neq \sqrt{2}$. Cette déformation explique la présence de la raie d'indice 211, non permise dans le système cubique type fluorine, raie dont l'indice devient 102 dans le système quadratique.

Les courbes de variation de paramètre (figure 5) et de masses volumiques (figure 6) en fonction de la fraction molaire en CeF_3 permettent de déterminer les limites de solubilité.

Ces limites sont :

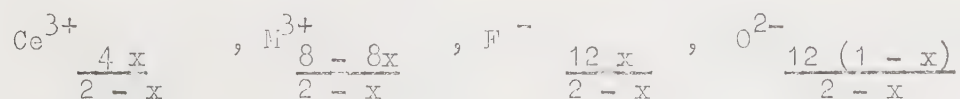
$\text{CeF}_3\text{-La}_2\text{O}_3$	$0,40 < x < 0,86$
$\text{CeF}_3\text{-Pr}_2\text{O}_3$	$0,35 < x < 0,80$
$\text{CeF}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$	$0,45 < x < 0,66$

x : fraction molaire de CeF_3

L'étendue de la solution solide diminue du lanthane à l'yttrium surtout du côté riche en CeF_3 .

Pour la composition $\text{CeF}_3\text{-M}_2\text{O}_3$ nous avons l'oxyfluorure ($M \frac{2}{3} \text{ Ce } \frac{1}{3}$) OF mais pour des pourcentages différents nous pouvons envisager, comme précédemment, deux modes de substitution :

- Solution solide avec excès ou défaut d'anions de formule :



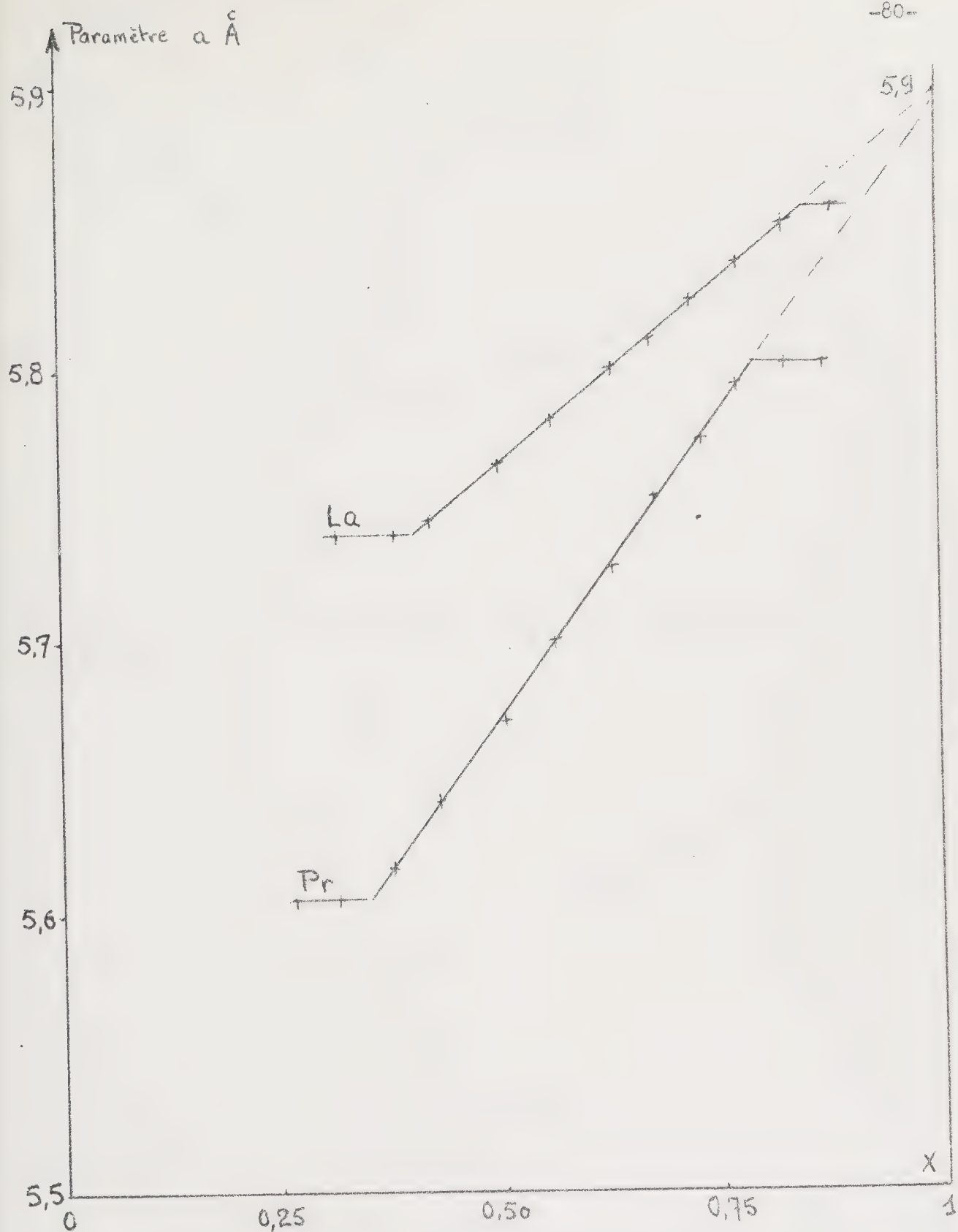


Figure 5 : Variation des paramètres dans les systèmes $M_2O_3-CeF_3$
 (pour le système $Y_2O_3-CeF_3$, le domaine de solubilité est très restreint et il est difficile d'apprécier une variation)



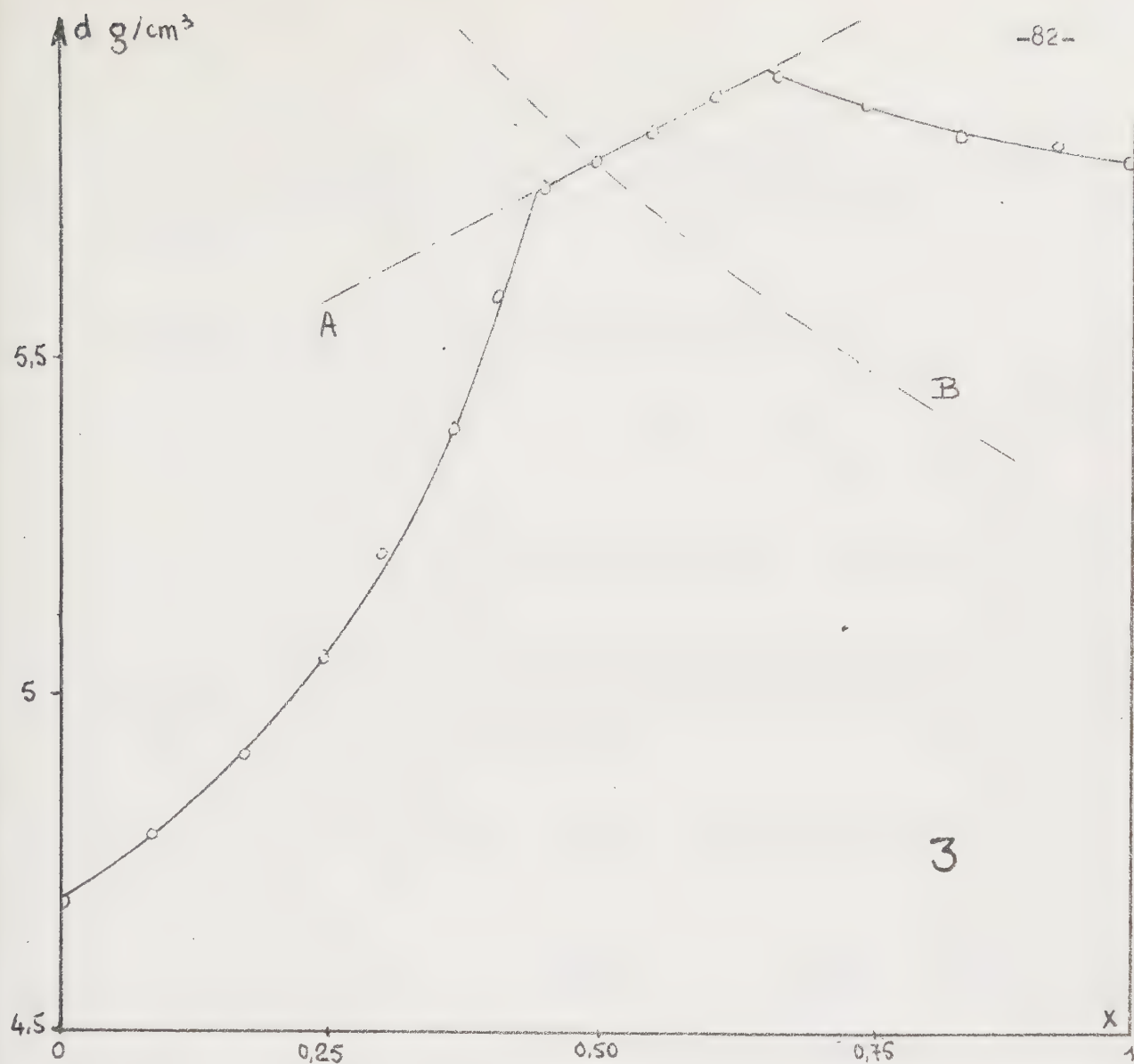


Figure 6: Variation de la masse volumique dans les systèmes :

1) $\text{La}_2\text{O}_3\text{-CeF}_3$

2) $\text{Pr}_2\text{O}_3\text{-CeF}_3$

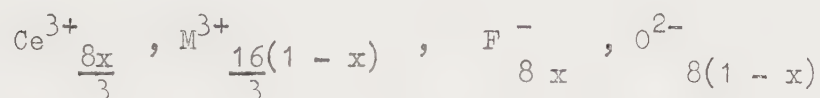
3) $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-CeF}_3$

A: Courbe théorique à excès ou défaut d'anions

B: Courbe théorique à excès ou lacunes cationiques.

Dans ce cas la maille contient, en moyenne, $\frac{4 - 8x}{2 - x}$ "anomalies" : anions interstitiels si $x > 0,5$, lacunes anioniques si $x < 0,5$

- Solution solide à excès ou défaut de cations de formule :



La maille contenant, dans ce cas, $\frac{8x - 4}{3}$ "anomalies".

La comparaison des courbes théoriques et des courbes expérimentales de masses volumiques montre que les trois solutions solides sont à excès ou défaut d'anions suivant que l'on se trouve au delà ou en deçà de la composition équimoléculaire.

La formule de la solution solide est donc :



avec

0,40	<	x	<	0,86	pour La
0,35	<	x	<	0,80	pour Pr
0,45	<	x	<	0,66	pour Y

B) Système $\text{CeF}_3\text{-Ce}_2\text{O}_3$ (50)

1) Analyse radiocristallographique :

L'analyse radiocristallographique montre, comme dans le cas précédent, un domaine de solubilité. La figure(7) donne l'allure des diffractogrammes obtenus pour différentes compositions.

Pour $0,65 < x < 0,75$ le spectre de diffraction de rayons X peut s'indicer dans un système cubique à faces centrées type fluorine mais, pour des valeurs de x supérieures à 0,75 ou inférieures à 0,65, nous notons le dédoublement de quelques raies. Comme dans le cas du système $\text{CeF}_3\text{-CeO}_2$, ce dédoublement montre une déformation rhomboédrique de la maille. Nous donnons (tableau 2) le spectre pour la composition $x = 0,5$, qui correspond à l'oxyfluorure CeOF ; la maille proposée est rhomboédrique avec les paramètres (en prenant la maille hexagonale triple).

$$\left\{ \begin{array}{l} a = 4,010 \pm 0,005 \text{ \AA} \\ c = 20,05 \pm 0,01 \text{ \AA} \end{array} \right. \quad c/a = 5 \quad Z = 6$$

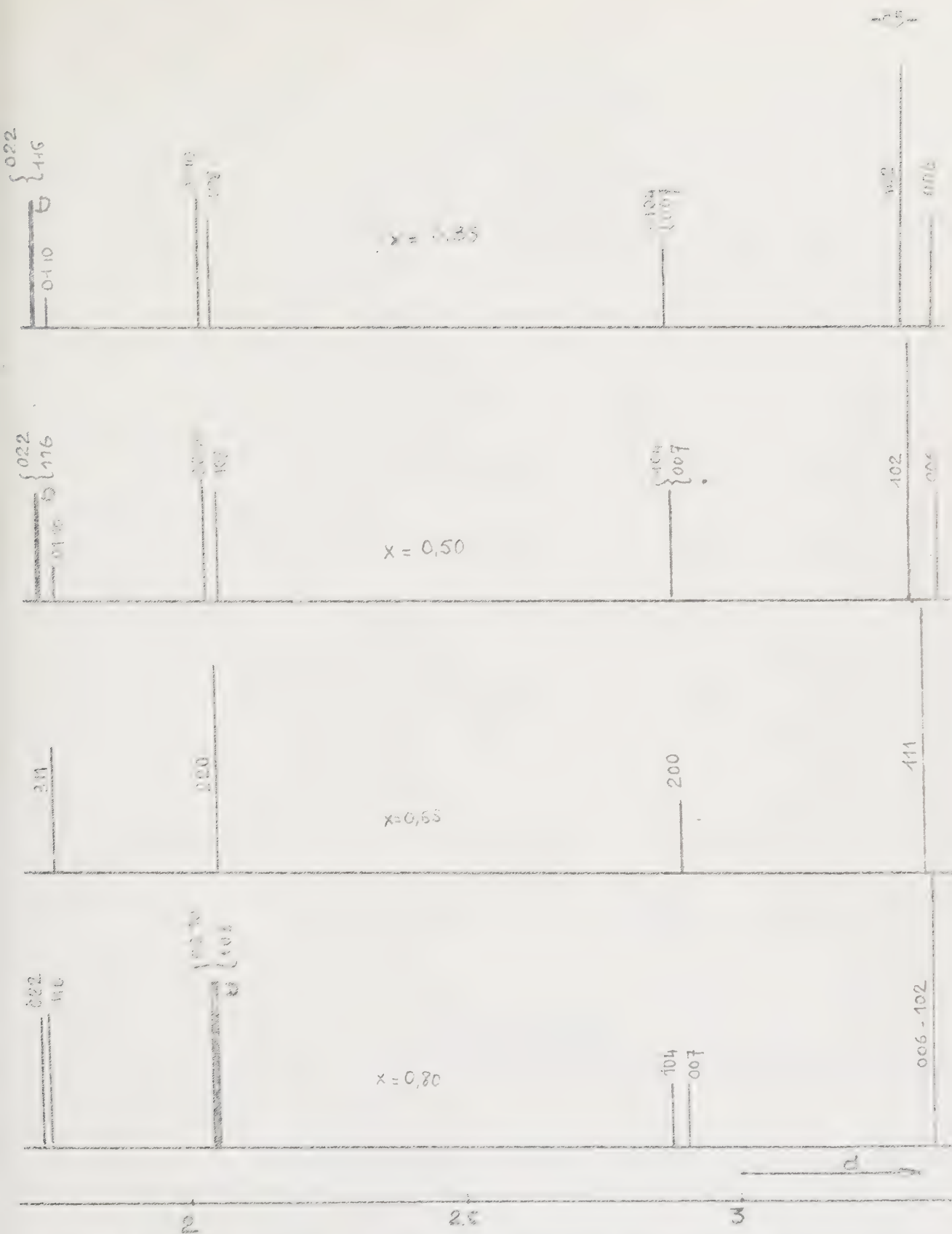


Figure 7: Allure des diffractogrammes pour différentes valeurs de x dans le système $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{-CeF}_3$.

TABLEAU II

$\text{CeF}_3\text{-Ce}_2\text{O}_3$						
d_{exp}	d_{cal}	I/I_0	h	k	l	
3,336	3,341	42	0	0	6	
3,287	3,281	100	1	0	2	
2,855	2,855	40	1	0	4	
2,030	2,032	40	1	0	8	
2,008	2,005	47	$\begin{cases} 0 \\ 1 \end{cases}$	$\begin{cases} 0 \\ 1 \end{cases}$	$\begin{cases} 10 \\ 0 \end{cases}$	
1,732	1,736	13	$\begin{cases} 0 \\ 2 \end{cases}$	$\begin{cases} 1 \\ 0 \end{cases}$	$\begin{cases} 10 \\ 0 \end{cases}$	
1,717D	$\begin{cases} 1,711 \\ 1,719 \end{cases}$	40	$\begin{cases} 0 \\ 1 \end{cases}$	$\begin{cases} 2 \\ 1 \end{cases}$	$\begin{cases} 2 \\ 6 \end{cases}$	
1,641	$\begin{cases} 1,641 \\ 1,643 \end{cases}$	7	$\begin{cases} 2 \\ 1 \end{cases}$	$\begin{cases} 0 \\ 1 \end{cases}$	$\begin{cases} 4 \\ 7 \end{cases}$	
1,306	1,310	12	1	2	1	
1,272	1,270	10	1	2	4	
1,161	1,163	7	1	2	8	
1,158	1,158	7	0	3	0	

2) Masses volumiques

Comme dans les systèmes $\text{CeF}_3\text{-M}_2\text{O}_3$ nous avons encore deux modes de substitution possibles.

La comparaison des courbes théoriques et de la courbe expérimentale (figure 8) montre que la solution solide est à lacunes ou

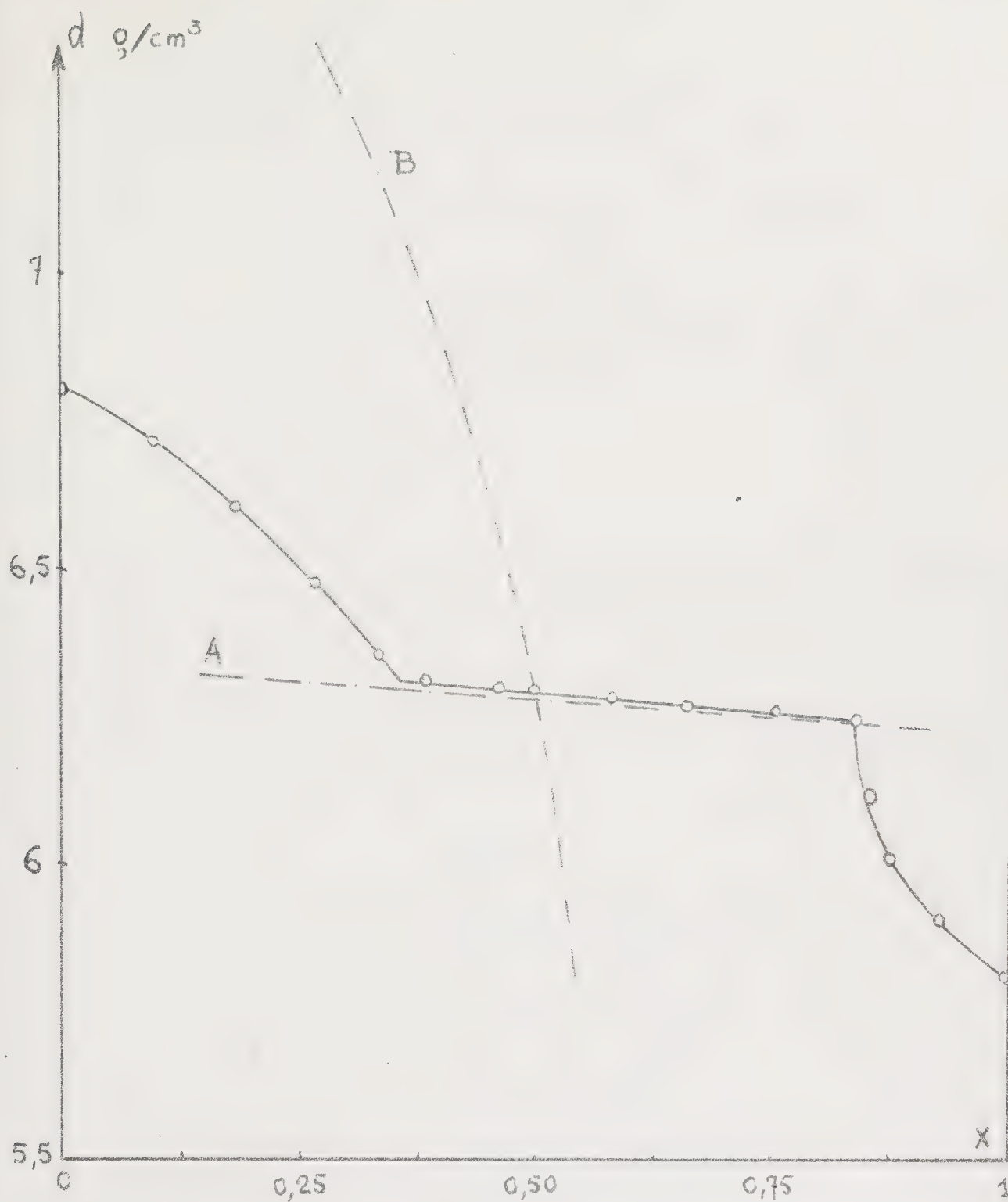
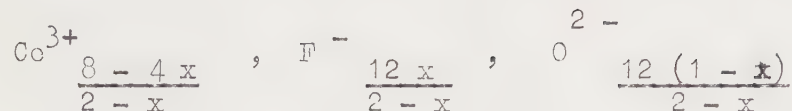


figure 8: Variation de la masse volumique dans le système $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{-CeF}_3$

- A) Courbe théorique à anions interstitiels ou lacunes anioniques
 B) Courbe à excès ou défauts de cations

excès d'anions, donc de formule



Les limites de solubilité déterminées donnent un domaine de solution solide pour $0,35 < x < 0,83$

3) Discussion

Pour $x = 0,5$ nous obtenons un oxyfluorure CoOF cristallisant dans le système rhomboédrique, analogue aux oxyfluorures LaOF et PrOF signalés dans la littérature (48). La variation des paramètres de maille, diminuant de La à Pr (Tableau III) est conforme à ce que l'on peut attendre compte tenu des rayons ioniques ($\text{Ce}_{\text{III}} = 1,18 \text{ \AA}$; $\text{La} = 1,22 \text{ \AA}$ et $\text{Pr}_{\text{III}} = 1,16 \text{ \AA}$), les paramètres de CoOF étant rangés entre ceux de LaOF et de PrOF .

TABIEAU III

MOF	paramètres hexagonaux	
	a	c
β La OF	4,051	20,212
CeOF	4,010	20,05
PrOF	3,989	19,881

D'autre part le volume moléculaire de CeOF rhomboédrique est le même que celui proposé dans la littérature (45) pour l'oxyfluorure cubique type fluorine.

Les limites de solubilité dans le système $\text{CeF}_3\text{-Ce}_2\text{O}_3$ sont analogues à celles trouvées dans les systèmes avec le lanthane et la praséodyme:

$\text{La}_2\text{O}_3\text{-CeF}_3$	$0,40 < x < 0,86$
$\text{Ce}_2\text{O}_3\text{-CeF}_3$	$0,35 < x < 0,83$
$\text{Pr}_2\text{O}_3\text{-CeF}_3$	$0,35 < x < 0,80$

Nous avons représenté (figure 9) la variation du volume occupé par quatre molécules et du rapport $\frac{c}{a}$ en fonction de la fraction molaire de CeF_3 . La variation du volume est sensiblement

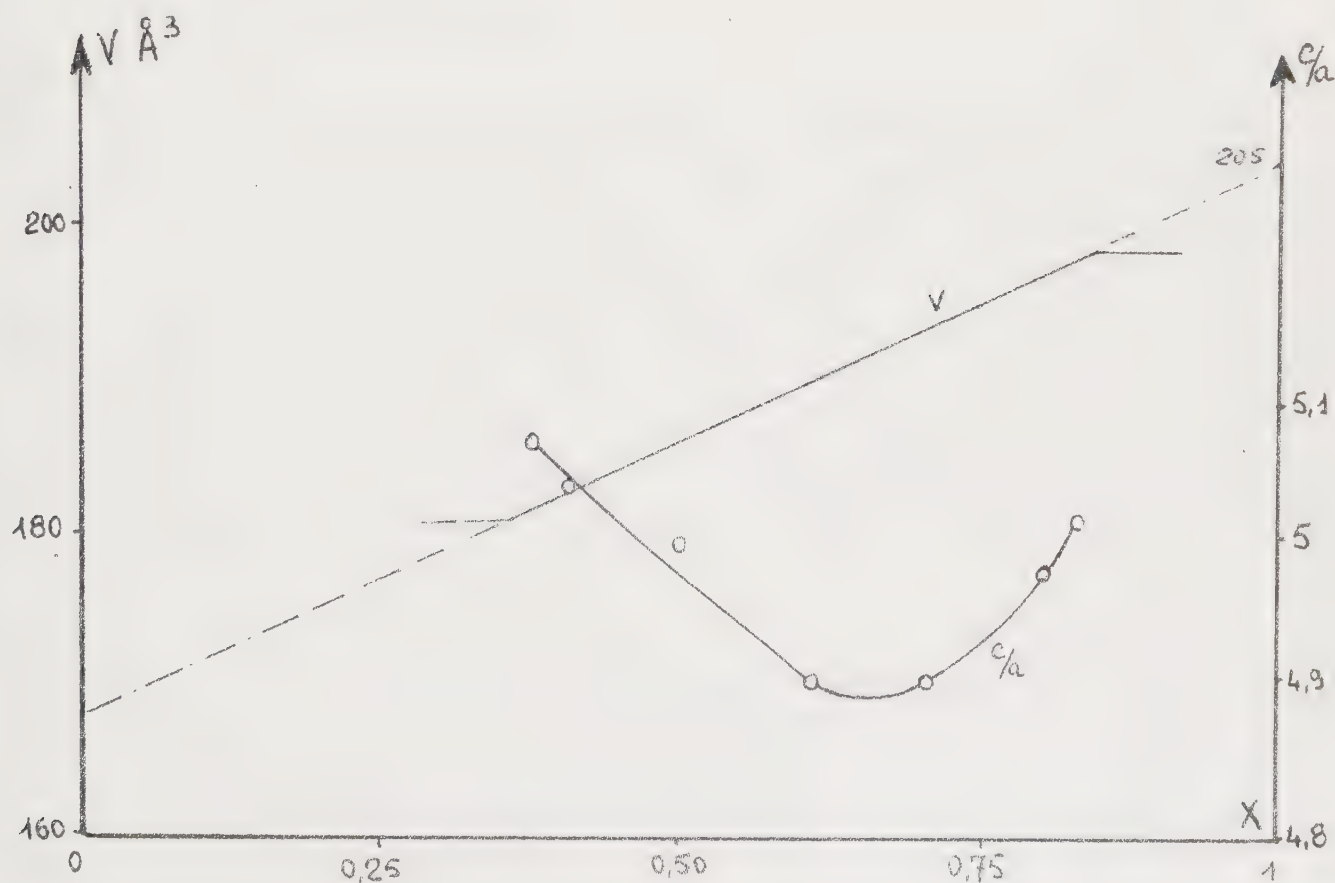


Figure 9: Système $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{-CeF}_3$

- Variation du volume occupé par quatre moles

- Variation du rapport $\frac{c}{a}$

linéaire. L'étude de la variation du rapport $\frac{c}{a}$ revient à étudier la variation de l'angle α de la maille rhomboédrique car on a la relation

$$\sin \frac{\alpha}{2} = \frac{\frac{3}{2}}{\sqrt{3 + \left(\frac{c}{a}\right)^2}}$$

La structure cubique à faces centrées type fluorine et la structure rhomboédrique (ou maille hexagonale triplée) sont apparentées :

$$a_{\text{hex.}} \# \frac{a_{\text{cub.}}}{\sqrt{2}}$$

$$c_{\text{hex.}} \# 2 a_{\text{cub.}} \sqrt{3}$$

Pour une maille cubique, le rapport $\frac{c}{a}$ est égal à $2\sqrt{6}$. La courbe représentée figure 9 montre la variation de $\frac{c}{a}$ en fonction de la fraction molaire x . Le tracé de la courbe est difficile car la sensibilité de l'appareil à rayons X utilisé ne permet d'apprécier des dédoublements que lorsque l'écartement de deux raies est supérieur à $\theta = 0,10$ mn d'angle. Ainsi, dans le domaine où la solution solide a une structure cubique, il n'est pas impossible qu'il y ait un léger dédoublement non visible sur les diffractogrammes et qui donnerait des valeurs différentes pour $\frac{c}{a}$, ce qui explique l'écartement de certains points pour $0,65 < x < 0,75$

c) Systèmes $\text{CeF}_3\text{-CeO}_2\text{-Ce}_2\text{O}_3$ (50)

Il est curieux de constater que l'étendue de la phase non stoechiométrique type fluorine, ou fluorine déformée est

quasi identique dans les systèmes $\text{CeF}_3\text{-CeO}_2$ et $\text{CeF}_3\text{-CeO}_{1,5}$:

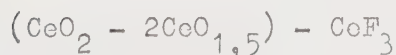
Systèmes	Limites de solubilité	Limites du volume de la maille en Å ³
$\text{CeO}_2\text{-CeF}_3$	$0,17 < x < 0,65$	$168 < V < 189,5$
$\text{CeO}_{1,5}\text{-CeF}_3$	$0,21 < x < 0,68$	$176 < V < 193,5$

Les volumes pour la composition $x = 0,5$ sont

$$\begin{cases} \text{CeOF}_{1,5} & = 183,3 & \text{Å}^3 \\ \text{CeOF} & = 186,2 & \text{Å}^3 \end{cases}$$

Ces résultats permettaient de penser que l'on trouverait un domaine de solubilité en traitant des mélanges contenant à la fois CeO_2 , Ce_2O_3 et CeF_3 . Nous avons donc étudié le système ternaire $\text{CeF}_3\text{-CeO}_2\text{-Ce}_2\text{O}_3$. Tous les produits obtenus dans ce système sont de couleur bleue, couleur que l'on retrouve chaque fois que l'on a un composé contenant à la fois du cérium III et du cérium IV, et en particulier dans l'oxyde Ce_4O_7 (51).

Pour déterminer le domaine de solubilité, nous avons étudié quelques pseudo-binaires, comme :



L'analyse radiocristallographique, et l'étude de la variation du paramètre permettent de déterminer les limites de solubilité et de tracer le domaine de solution solide dans le système ternaire (figure 10).

Il existe une vaste zone de solutions solides cubiques à faces centrées type fluorine. La largeur des raies des diffractogrammes permet de supposer une déformation rhomboédrique mais, nulle part, nous n'avons de dédoublement des raies.

Les limites de solubilité sont :

$$\begin{array}{lll}
 (2 \text{ CeO}_2 - \text{CeO}_{1,5}) - \text{CeF}_3 & 0,18 < x < 0,64 \\
 (\text{CeO}_2 - \text{CeO}_{1,5}) - \text{CeF}_3 & 0,19 < x < 0,64 \\
 (\text{CeO}_2 - \text{Ce}_2\text{O}_3) - \text{CeF}_3 & 0,19 < x < 0,64
 \end{array}$$

x : fraction molaire de CeF_3 .

Dans la zone de solubilité, le volume de la maille varie linéairement avec la composition le long des droites passant par CeF_3 , aussi bien que le long de la droite $\text{CeOF} - (\text{Ce}_{\text{III}} \text{ Ce}_{\text{IV}}) \text{OF}_{1,5}$ entièrement située dans le domaine d'homogénéité (figure 11).

Le domaine de solution solide est partagé en deux zones par la droite $\text{CeO}_2 - \text{CeOF}$ sur laquelle on a des compositions stoechiométriques. On voit que la zone de solubilité à défaut d'anions est beaucoup moins étendue que celle qui correspond aux solutions solides à anions excédentaires (figure 11).

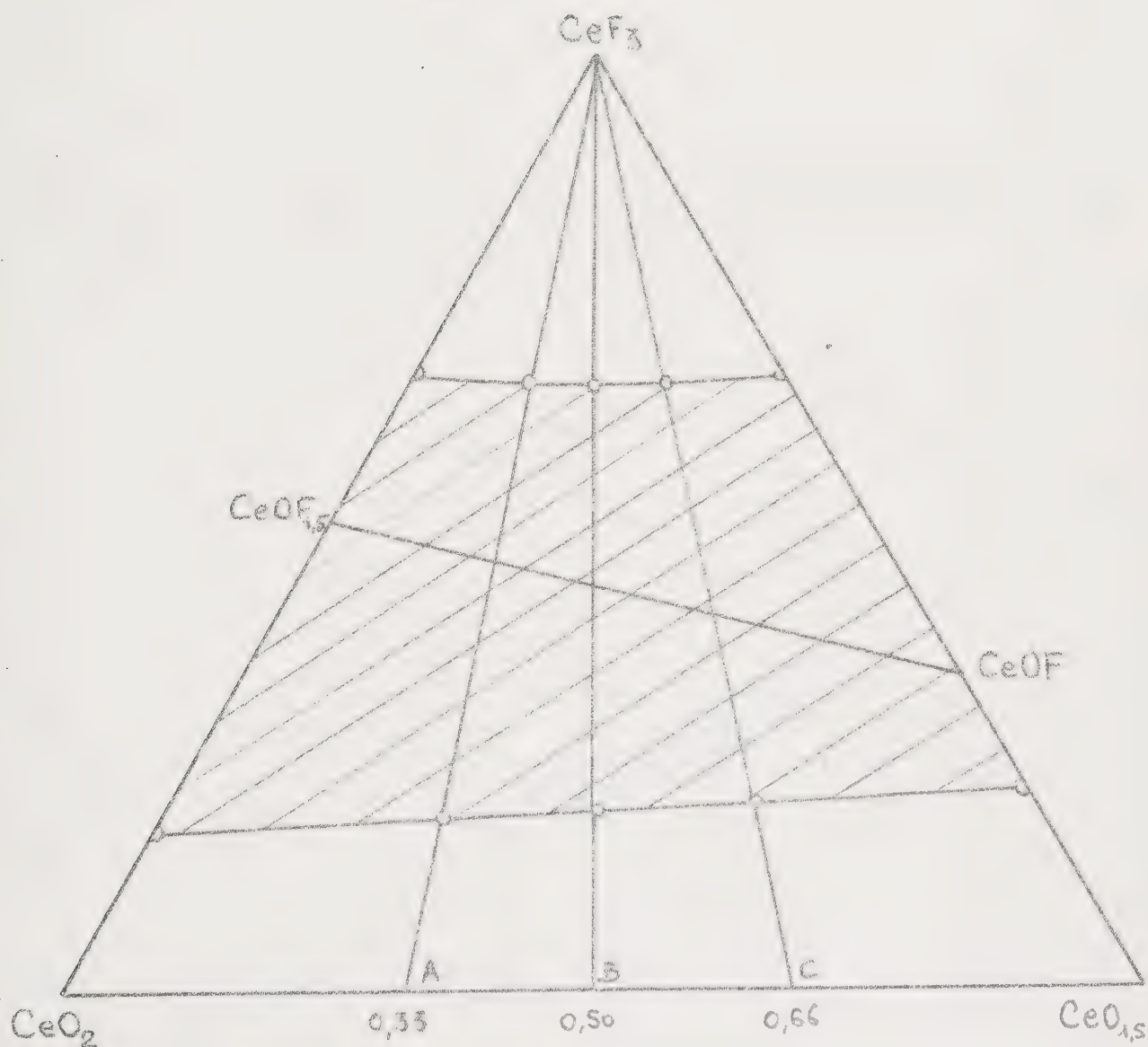
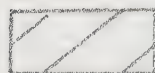


Figure 10: Etude du système $\text{CeF}_3\text{-CeO}_2\text{-CeO}_{1,5}$.



: Domaine de solubilité.

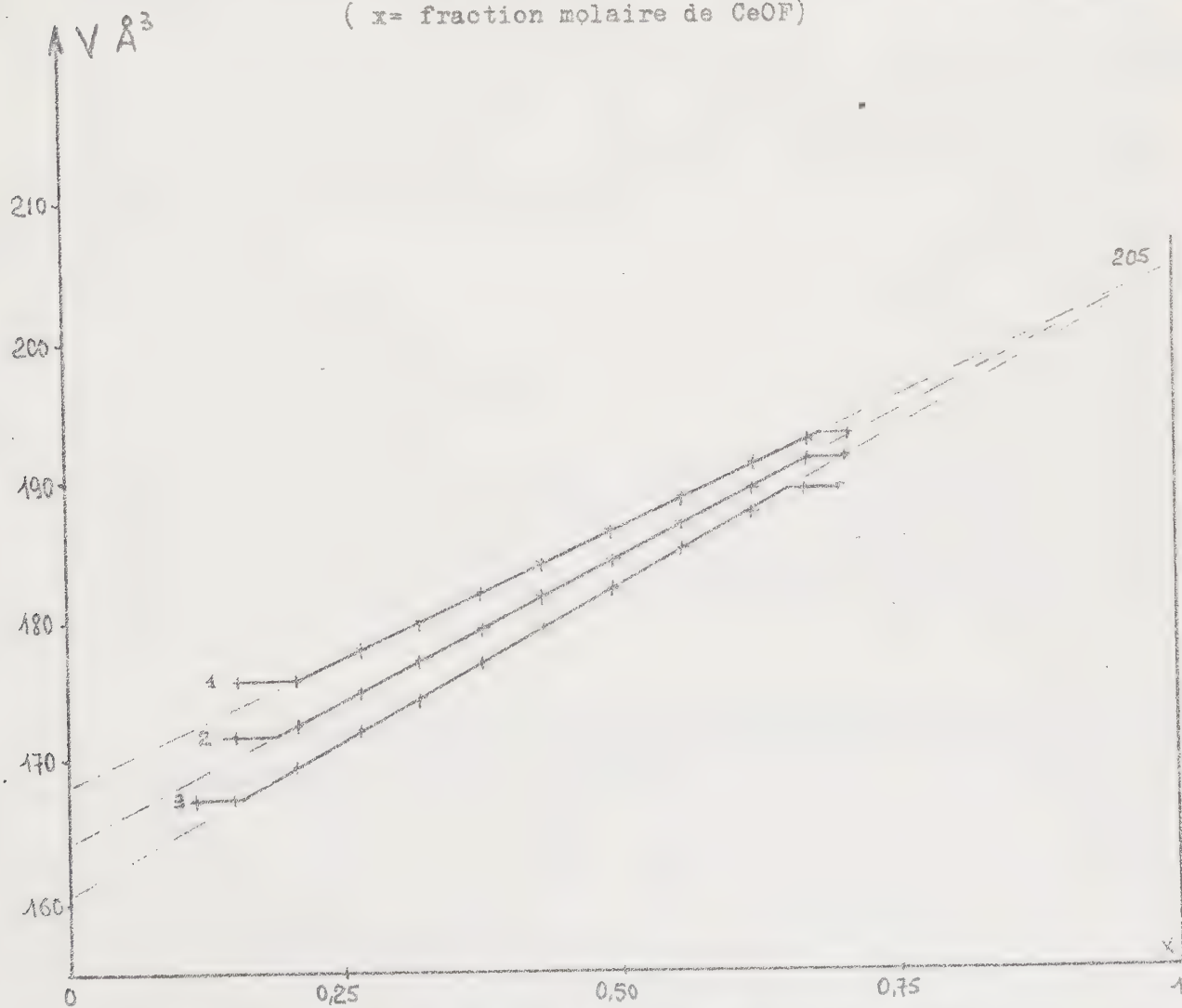
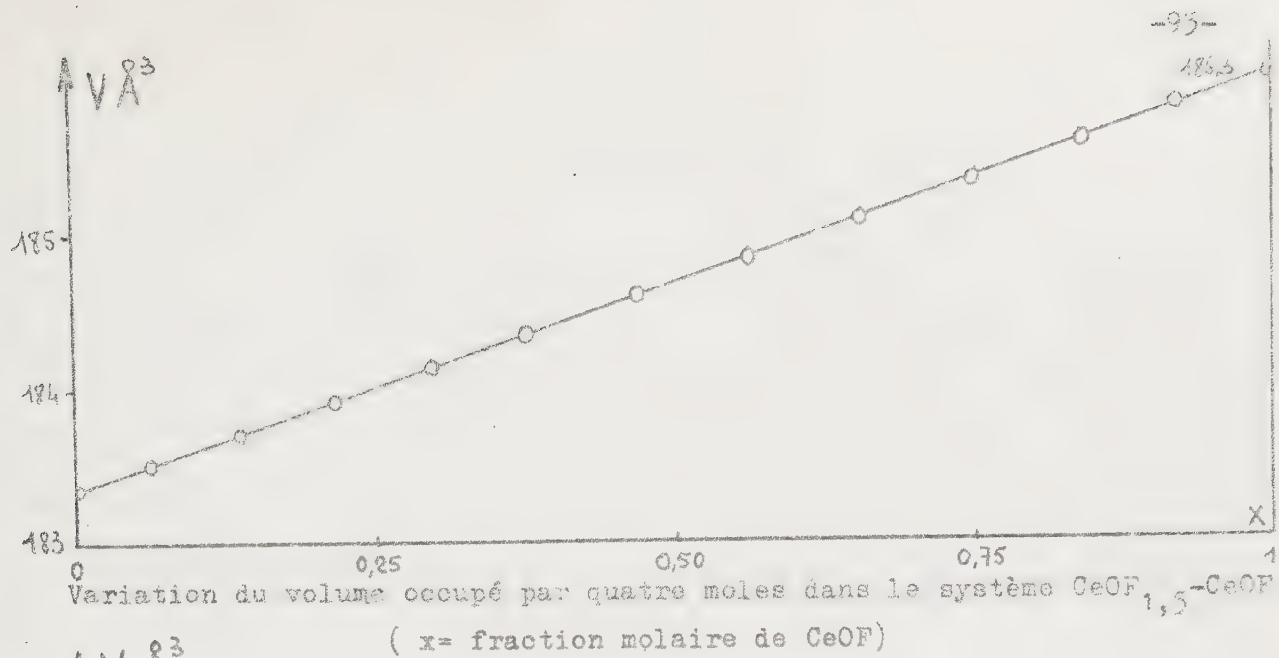


Figure 11: Variation des volumes occupés par quatre moles

1) $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{-CeF}_3$ 2) $(\text{CeO}_2\text{-CeO}_{1,5})\text{-CeF}_3$ 3) $\text{CeO}_2\text{-CeF}_3$

L'étude des systèmes binaires $\text{CeF}_3\text{-CeO}_2$ et $\text{CeF}_3\text{-Ce}_2\text{O}_3$ nous a montré l'existence de phases non stoechiométriques de structures apparentées à la maille cubique à faces centrées type fluorine. Un oxyfluorure CeOF cristallisant dans le système rhomboédrique a été mis en évidence. Les différences de paramètres signalées dans la littérature proviennent de l'existence d'un large domaine de solution solide, l'oxyfluorure pouvant dissoudre des quantités non négligeables soit de fluorure de cérium III, soit de sesquioxyde de cérium III.

Le système ternaire $\text{CeF}_3\text{-CeO}_2\text{-Ce}_2\text{O}_3$, révèle un large domaine où existe une phase cubique à faces centrées présentant de larges écarts à la stoechiométrie et contenant à la fois du cérium III, du cérium IV, du fluor et de l'oxygène.

III - Systèmes $\text{CeF}_3\text{-MO}$ (49)

La littérature ne signale aucune étude de ce type, nous avons étudié les systèmes $\text{CeF}_3\text{-oxydes}$ de magnésium, calcium, strontium et baryum ; les monooxydes des métaux de transition donnent des résultats analogues. Tous ces oxydes cristallisent dans le système cubique type NaCl , groupe spatial $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$.

Nous donnons (tableau IV) les spectres de R X pour la composition 1-1 dans ces quatre systèmes.

TABLEAU IV

- 96 -

CoF ₃ -MgO						CoF ₃ -CaO					
d _{exp}	d _{cal.}	I/I ₀	h	k	l	d _{exp.}	d _{cal.}	I/I ₀	h	k	l
3,311	3,310	100	1	0	1	3,299	3,292	100	1	0	1
2,873	{ 2,860 2,875	15	{ 0 0	1 0	1 2	3,172	3,179	25	0	1	1
2,379	2,374	5	1	0	2	2,846	{ 2,845 2,844	30	{ 0 1	0 1	2 0
2,205	2,198	5	0	1	2	2,009	{ 2,010 2,011	80	{ 2 1	0 1	0 2
2,019	2,020	70	{ 1 2	1 0	2 0	1,931	1,930	55	0	2	0
1,729	{ 1,725 1,727	50	{ 2 1	1 0	0 3	1,711	{ 1,715 1,716	60	{ 2 0 1	1 1 0	1 3 3
1,654	{ 1,650 1,653	10	{ 2 0	0 2	2 0	1,646	1,646	20	2	0	2
			2	1	1						

CoF ₃ -SrO						CoF ₃ -BaO					
d _{exp.}	d _{cal.}	I/I ₀	h	k	l	d _{exp.}	d _{cal.}	I/I ₀	h	k	l
3,328	3,330	100	1	0	1	3,530	3,533	100	1	1	1
3,181	3,189	10	0	1	1	3,058	3,060	15	2	0	0
2,917	2,925	20	0	0	2	2,161	2,165	70	2	2	0
2,825	2,821	15	1	1	0	1,841	1,845	75	3	1	1
2,519	2,523	2	1	1	1	1,765	1,768	15	2	2	2
2,052	2,051	25	2	0	0	1,528	1,530	10	4	0	0
2,021	2,024	70	1	1	2	1,410	1,407	30	3	3	1
1,913	1,915	5	0	2	0						
1,748	{ 1,751 1,753	50	{ 1 2	0 1	3 1						
1,700	1,700	15	2	0	2						
1,673	1,678	5	1	2	1						

Les paramètres proposés sont :

Composés	Systèmes	Paramètres + 0,005 Å	d _{exp.} ± 0,05	d _{cal}	Z
CeF ₃ -MgO	orthorhombique	a = 4,041 b = 3,300 c = 5,748 <u>c/a = 1,423</u>	4,96	5,02	2
CeF ₃ -CaO	orthorhombique	a = 4,022 b = 3,860 c = 5,690 <u>c/a = 1,415</u>	4,80	4,83	2
CeF ₃ -SrO	orthorhombique	a = 4,100 b = 3,832 c = 5,848 <u>c/a = 1,427</u>	5,20	5,27	2
CeF ₃ -BaO	cubique	a = 6,120	5,05	5,05	4

Les variations de paramètre et de masses volumiques (figures 12 et 13) permettent de déterminer les limites de solubilité sauf pour le système CeF₃-SrO. Les limites sont :

$$\begin{array}{lcl}
 \text{MgO-CeF}_3 & 0,35 < x < 0,75 \\
 \text{CaO-CeF}_3 & 0,20 < x < 0,65 \\
 \text{BaO-CeF}_3 & 0,33 < x < 0,70
 \end{array}$$

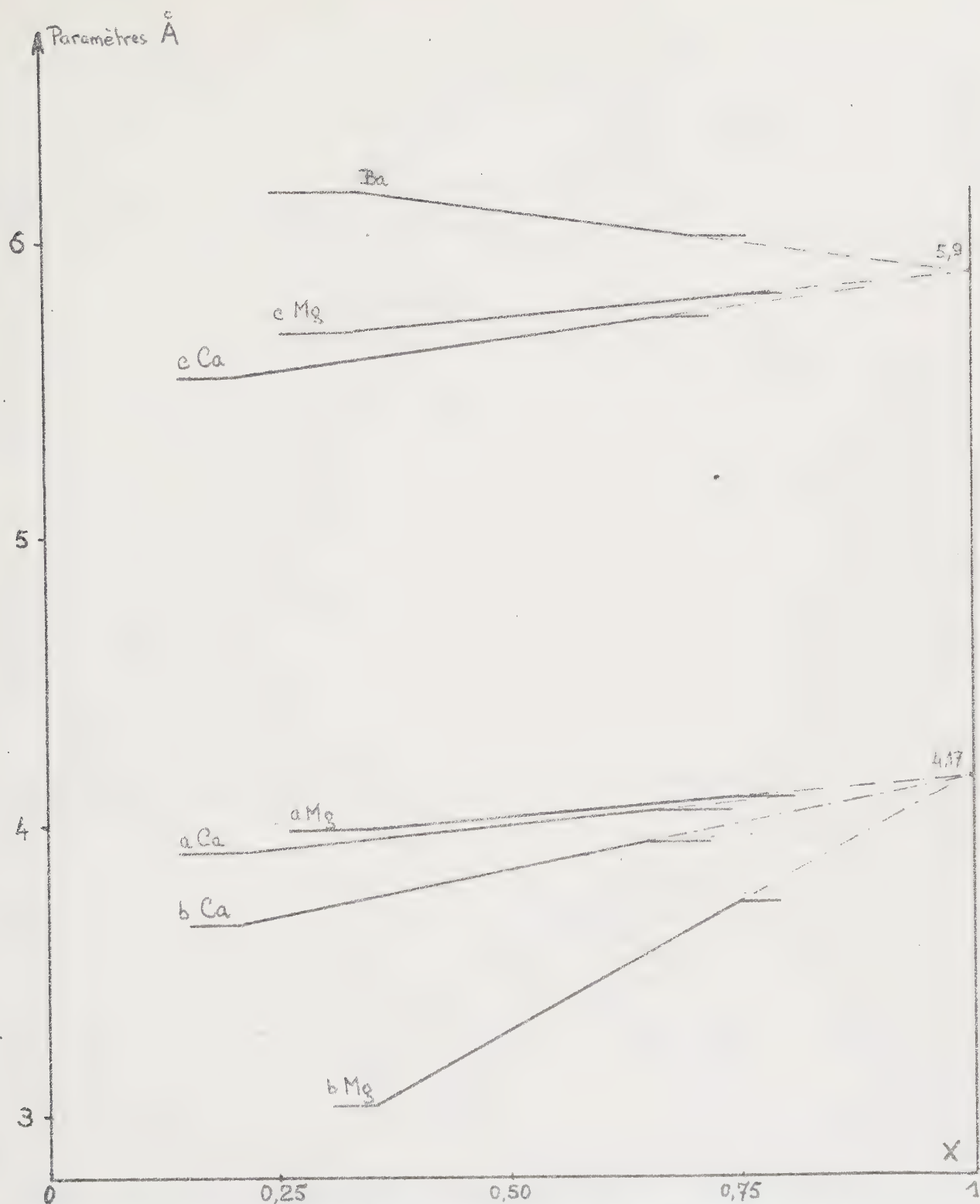


Figure 12: Variation des paramètres dans les systèmes $\text{MO}-\text{CeF}_3$
 (les paramètres pour le système $\text{SrO}-\text{CeF}_3$ varient très peu,
 il est impossible d'apprécier, avec précision, une variation)

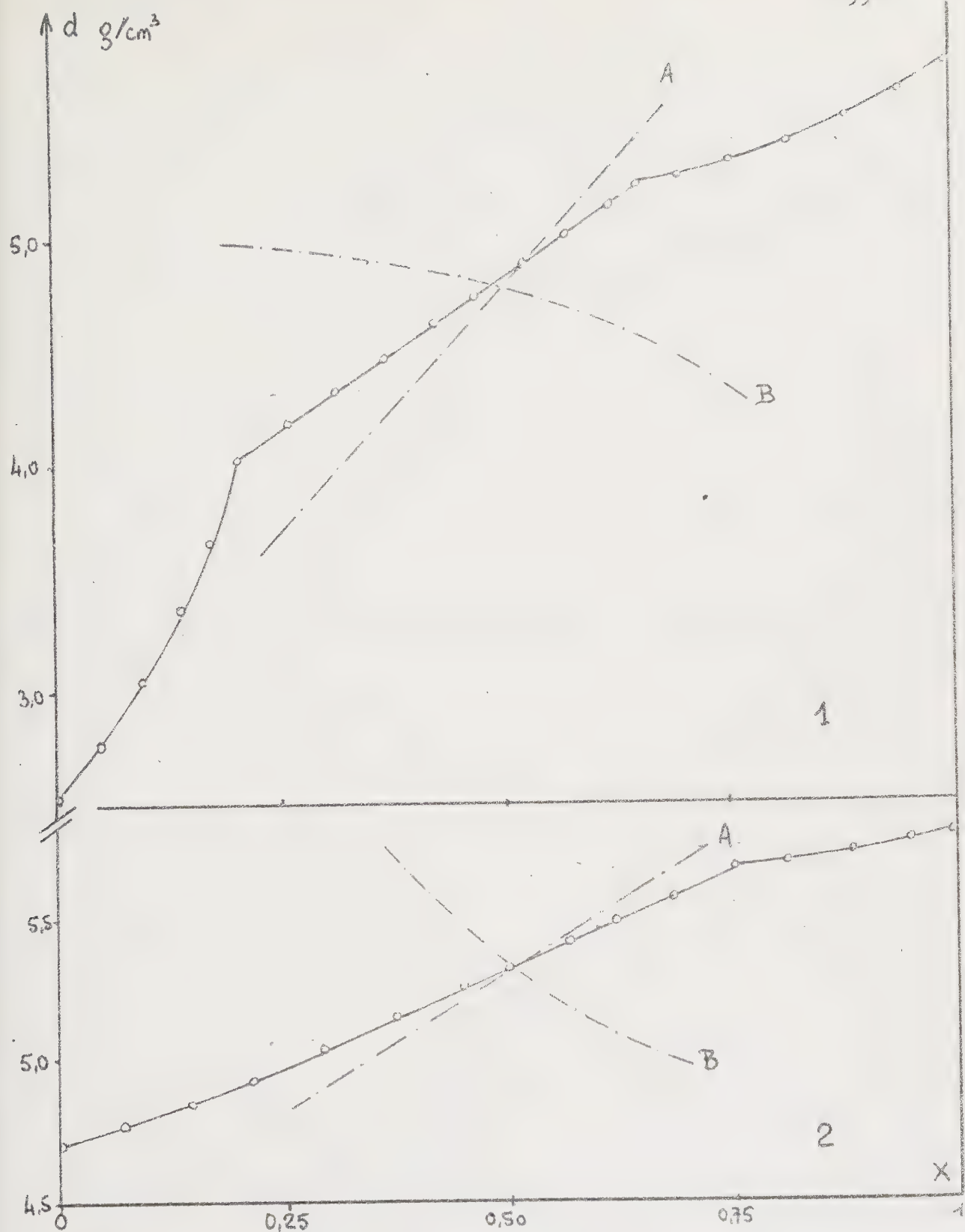


Figure 13: Variation de la masse volumique dans les systèmes:

1: CaO-CeF_3

2: SrO-CeF_3

A: courbe théorique à défaut ou excès d'anions

B: courbe théorique à excès ou lacunes cationiques.

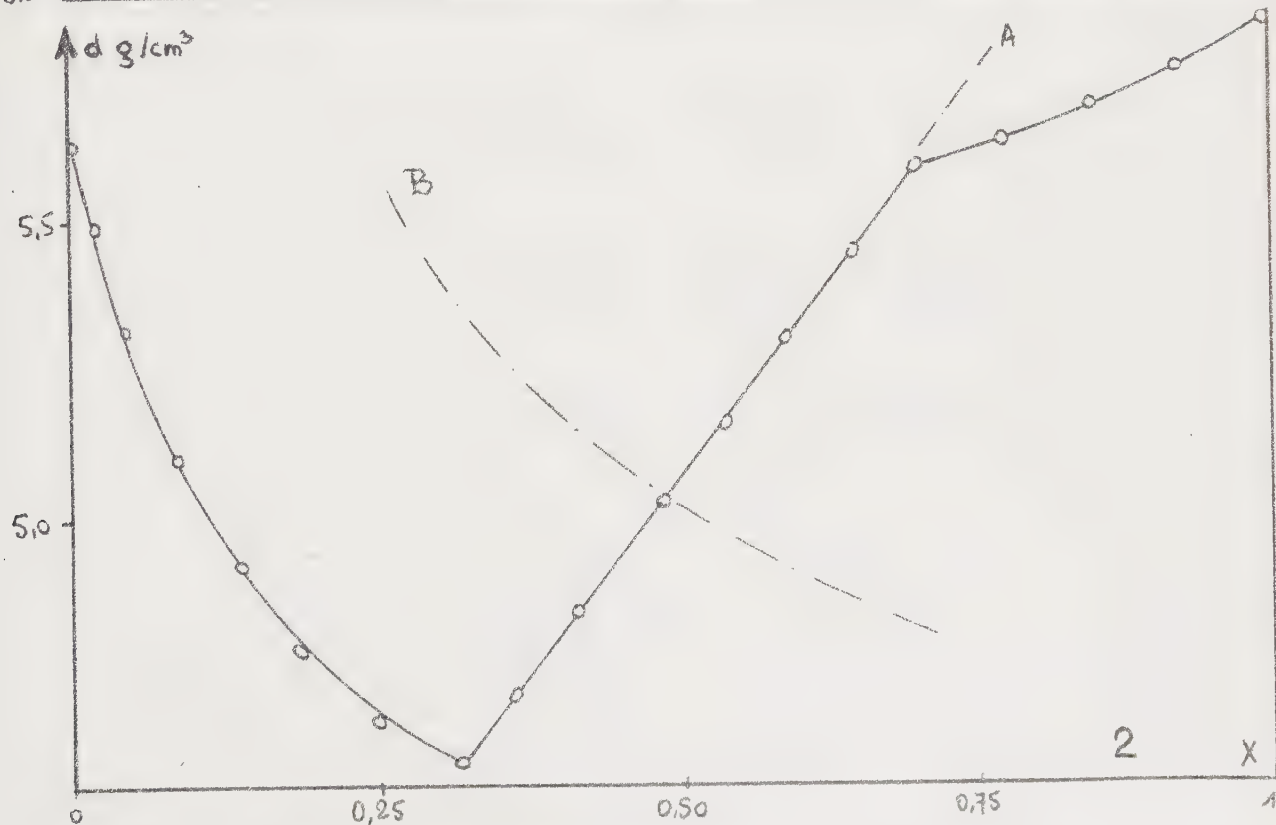
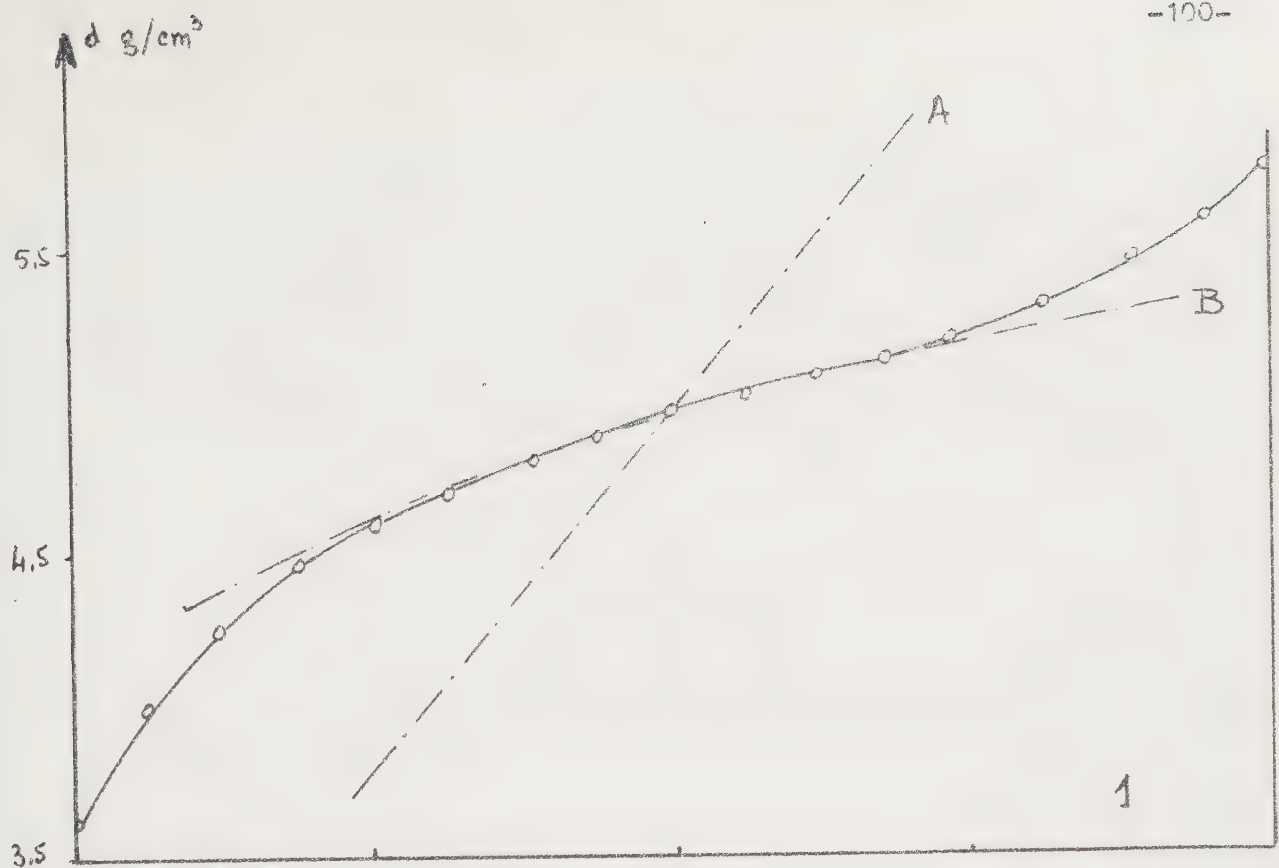


Figure 13: Variation de la masse volumique dans les systèmes:

- 1 : $\text{MgO}-\text{CeF}_3$ A: courbe théorique à défaut ou excès d'anions
 2 : $\text{BaO}-\text{CeF}_3$ B: courbe théorique à excès ou lacunes cationiques

Pour le système $\text{CeF}_3\text{-SrO}$ il est impossible de déterminer avec précision les limites de solubilité : les paramètres de la maille varient très peu et la courbe de masse volumique ne donne pas de cassures nettes aux limites du domaine monophasé. Nous pouvons seulement donner un ordre de grandeur de cette solution solide par analyse radio-cristallographique, donc à 5 % près environ. Ces limites sont :

$$\text{SrO-CeF}_3 \quad : \quad 0,30 \lesssim x \lesssim 0,75$$

x : fraction molaire de CeF_3

Comme dans les autres cas deux modes de substitution sont envisageables :

- Solution solide à lacunes cationiques ou excès de cations de formule :

$$\text{Ce}^{3+} \frac{8x}{1+2x}, \quad \text{M}^{2+} \frac{8-8x}{1+2x}, \quad \text{F}^{-} \frac{24x}{1+2x}, \quad \text{O}^{2-} \frac{8-8x}{1+2x}$$

Dans ce cas la maille contient $-4 + \frac{8}{1+2x}$ "anomalies" ; cations excédentaires pour $x < 0,5$ et lacunes cationiques pour $x > 0,5$

- Solution solide à excès ou défaut d'anions de formule :

$$\text{Ce}^{3+} \frac{4x}{4-4x}, \quad \text{M}^{2+} \frac{4-4x}{12x}, \quad \text{F}^{-} \frac{4-4x}{4-4x}, \quad \text{O}^{2-} \frac{4-4x}{4-4x}$$

avec $-4 + 8x$ "anomalies".

L'étude des courbes de masse volumique montre que :

1 - Pour le système $\text{CeF}_3\text{-MgO}$ nous avons une solution solide avec excès ou défaut de cations de formule :



L'excès ou le défaut de cations étant égal à $-4 + \frac{8}{1+2x}$

2 - Pour le système $\text{CeF}_3\text{-CaO}$, la courbe expérimentale est pratiquement équidistante des courbes (A) et (B) correspondant aux deux modes de substitution. Nous avons donc une superposition de ces deux modes de substitution.

3 - Pour le système $\text{CeF}_3\text{-SrO}$, on a des résultats analogues mais la courbe expérimentale est très proche de la courbe (A), donc la substitution à excès ou défaut d'anions est prépondérante.

4 - Pour le système $\text{CeF}_3\text{-BaO}$ on a une substitution à excès ou défaut d'anions de formule



l'excès ou le défaut d'anions étant égal à $(4-8x)$.

IV - Discussion des résultats

1°) Dans l'étude des systèmes $\text{CeF}_3\text{-MF}_2$, les droites $a = f(x)$ représentant la variation du paramètre en fonction de la fraction molaire de CeF_3 convergeaient toutes en un même point d'ordonnée $5,90 \text{ \AA}$ pour $x = 1$. Nous avons voulu voir si les solutions solides CeF_3 -oxydes se comportaient de la même façon.

- Pour ThO_2 la droite s'extrapole bien pour $x = 1$ à $5,90 \text{ \AA}$ (figure 1).

- Pour CeO_2 la courbe représentant la variation du volume molaire en fonction de x : $V = f(x)$, est sensiblement linéaire et s'extrapole pour $x = 1$ à 205 et pour $x = 0$ à 161 (figure 3). La valeur 205 correspond au volume de la maille cubique hypothétique de CeF_3 de paramètre $a = 5,90 \text{ \AA}$; pour $x = 0$ on devrait avoir le volume molaire de CeO_2 $[V_{\text{CeO}_2} = (5,41)^3 = 158,3]$. La différence entre la valeur extrapolée et la valeur théorique est peut être due au fait que la courbe $V = f(x)$ ne suit pas parfaitement la loi de Vegard.

- Dans le cas des oxydes M_2O_3 et Mo donnant des solutions solides cubiques (figure 5 et 12) l'extrapolation est moins bonne du fait que le domaine de solubilité est plus petit. Pour l'yttrium la faible étendue de la solution solide ne permet pas de faire une extrapolation correcte.

- Pour Ce_2O_3 l'extrapolation (figure 9) donne la même valeur 205 pour le volume molaire limite que dans le cas du système $\text{CeF}_3\text{-CeO}_2$.

- Pour les systèmes $\text{CeF}_3\text{-MO}$ orthorhombiques nous obtenons deux limites de convergence à environ $4,17 \text{ \AA}$ pour a et b et $5,90 \text{ \AA}$ pour c . La précision des mesures permet de considérer la convergence comme bonne (figure 12). Les systèmes $\text{CeF}_3\text{-CaO}$ et $\text{CeF}_3\text{-SrO}$ ont deux paramètres a et b

presque identiques ; par contre les deux paramètres a et b du système $\text{CeF}_3\text{-MgO}$ sont assez différents, cependant l'extrapolation des deux droites $a = f(x)$ et $b = f(x)$ conduit au même point d'abscisse 4,17 Å. Nous pouvons remarquer que les deux limites trouvées sont telles que le rapport $\frac{5,90}{4,17} = \sqrt{2}$. Nous obtenons donc une maille limite de CeF_3 identique à celle trouvée pour les systèmes $\text{CeF}_3\text{-MF}_2$.

2) Les mailles orthorhombiques trouvées sont donc des mailles apparentées à la maille fluorine mais taillées autrement dans la structure avec

$$\begin{array}{l} a' \# b' \# \frac{a\sqrt{2}}{2} \\ \text{et} \\ c' \# a \end{array}$$

Les mailles rhomboédriques des systèmes $\text{CeF}_3\text{-Ce}_2\text{O}_3$, $\text{CeF}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ et $\text{CeF}_3\text{-CeO}_2$ peuvent également être construites à partir de la maille cubique type fluorine. Il existe une analogie certaine avec les formes quadratiques de LaOF et YOF étudiées par ZACHARIASEN (46). On peut penser que la déformation par rapport à la structure fluorine est due, comme dans le cas des oxyfluorures, à un arrangement ordonné des deux types d'anions et, sans doute, de cations, dans la maille, conduisant, dès qu'on s'écarte de la composition 1-1, à deux types de "défauts".

3) L'étude de ces systèmes nous a permis de vérifier que les phases type fluorine ou apparentées pouvaient exister pour des compositions où le rapport du nombre d'anions au nombre de cations est inférieur à 2.

On retrouve là des résultats analogues à ceux signalés par THOMA (52) pour les systèmes fluorure de lanthanide III-fluorure de sodium. Cette étude permet, de plus, de conclure à la possibilité pour les phases type fluorine ou fluorine déformée non stoechiométriques, de deux types extrêmes de substitution correspondant à deux types de défauts :

- solution solide à défauts cationiques (lacune ou excès de cations)

selon que $\frac{\text{nombre d'anions}}{\text{nombre de cations}}$ est supérieur ou inférieur à 2.

- solution solide à défauts anioniques (lacune ou excès d'anions)

selon que ce rapport est inférieur ou supérieur à 2.

Enfin les deux types de défauts peuvent coexister dans une même solution solide : on a donc, dans le cas du système $\text{CaO}-\text{CeF}_3$ un mode de substitution mixte.

CHAPITRE II

SYSTEMES CeF_3 -MS et CeF_3 -MSe

(M = Ca, Sr et Ba)

Nous avons montré dans le chapitre précédent l'existence de solutions solides de part et d'autre de la composition équimoléculaire dans les systèmes CeF_3 -MO. Nous étendons maintenant cette étude aux systèmes CeF_3 -MS et CeF_3 -MSe. Il est, en effet, intéressant de se rendre compte de l'influence, sur l'existence de solutions solides, leur étendue et leur structure, du remplacement de l'anion oxyde par des anions beaucoup plus volumineux tels sulfure et sélénium (rayons ioniques $\text{O}^{2-} = 1,32 \text{ \AA}$, $\text{S}^{2-} = 1,74 \text{ \AA}$ et $\text{Se}^{2-} = 1,91 \text{ \AA}$ selon GOLDSCHMIDT). Les techniques d'étude sont en tout point analogues à celles utilisées pour l'étude des systèmes CeF_3 -MO les températures et durées de chauffe ($1\,000^\circ\text{C}$ pendant 8 h) étant identiques.

A) SYSTEME CeF_3 -MS (56)

1) Etude cristallographique

L'analyse radiocristallographique montre, pour chaque système, un domaine de composition où n'apparaissent ni les raies de CeF_3 ni celles du sulfure. On aurait donc un domaine correspondant à une phase largement non stoechiométrique et s'étendant de part et d'autre de la composition équimoléculaire comme dans les systèmes CeF_3 -MO.

Alors que dans les systèmes $\text{CeF}_3\text{-MO}$ la structure de la phase non stoechiométrique restait la même dans tout le domaine de solubilité (seuls variant les paramètres de maille) nous observons ici une variation des diffractogrammes en fonction de la composition du mélange.

L'étude attentive des spectres de diffraction d'échantillons dont la composition varie de 5 en 5 moles %, indique que l'on n'a pas affaire à différents composés définis - on observerait dans ce cas, des domaines biphasés où un système de raies augmenterait tandis qu'un autre disparaîtrait - mais bien à une évolution continue : des raies se dédoublant progressivement, d'autres apparaissant, sans que les principales raies ne disparaissent jamais. La figure 1 montre l'évolution des spectres pour le système $\text{CeF}_3\text{-SrS}$.

1) Système $\text{CeF}_3\text{-SrS}$

L'analyse des diffractogrammes permet de mettre en évidence quatre systèmes cristallins dans le domaine de solubilité. Nous donnons les limites approximatives de chaque domaine

$0,66 < x < 0,70$	cubique à faces centrées
$0,60 < x < 0,66$	surstructure cubique
$0,45 < x < 0,60$	rhomboédrique
$0,30 < x < 0,45$	orthorhombique

x : fraction molaire de CeF_3

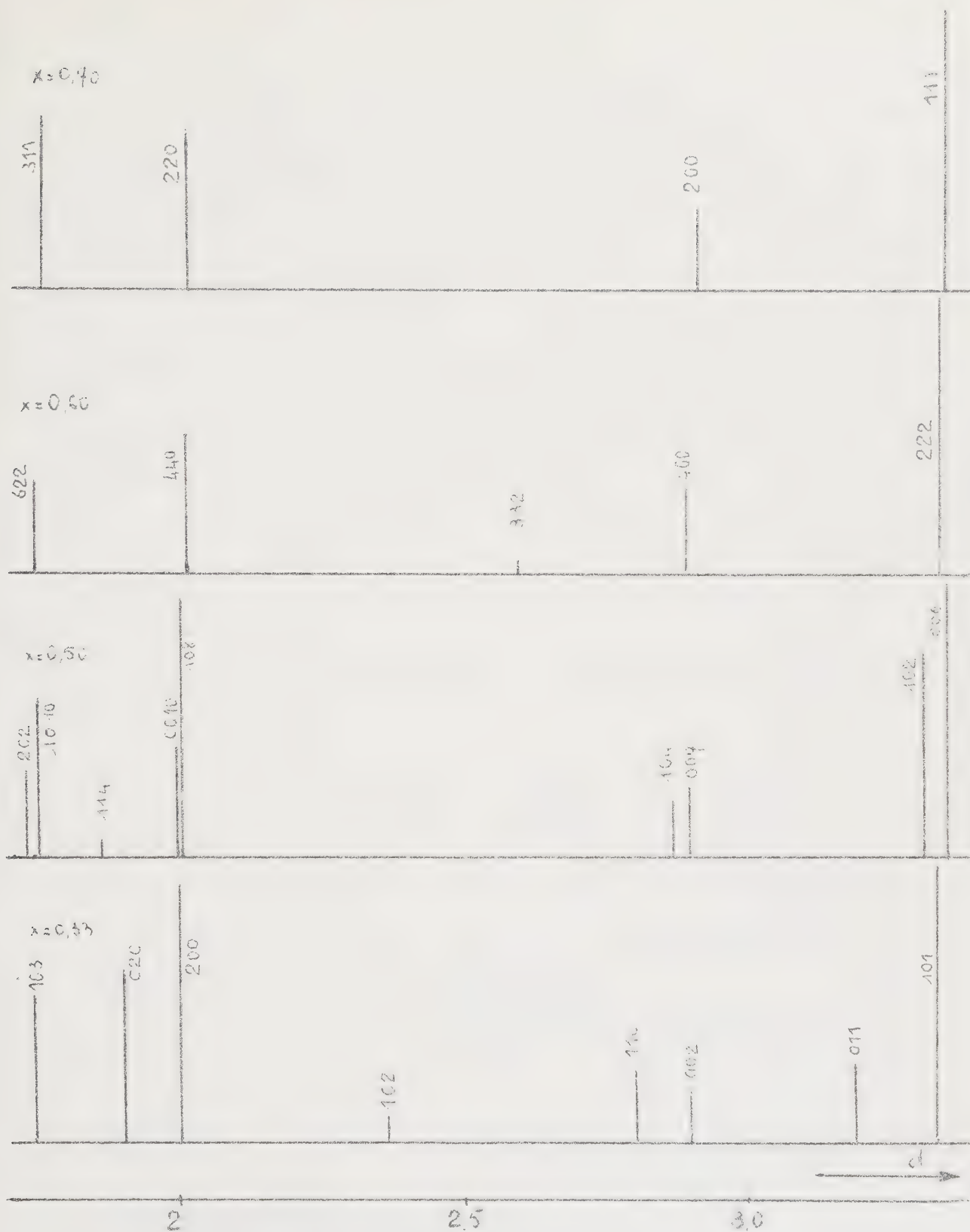


Figure 1: Allure des diffractogrammes pour diverses compositions dans le système SrS-CeF_3 .

La maille cubique à faces centrées est selon toute probabilité type fluorine ; lorsque la concentration en sulfure augmente on voit apparaître sur les diagrammes de diffraction de rayons X quelques raies supplémentaires (figure 1). Ces raies nouvelles n'appartiennent pas à une phase nouvelle qui se juxtaposerait à la première mais sont liées à celles du réseau initial et toutes les raies peuvent s'interpréter dans un même réseau cubique avec un paramètre a' sensiblement double de celui du réseau cubique type fluorine. Si on augmente encore le pourcentage en sulfure, les diffractogrammes présentent des changements nets dont le plus caractéristique est le dédoublement de la plupart des raies de diffraction. Les spectres peuvent alors être indicés dans le système rhomboédrique (ou, ce qui revient au même, dans le système hexagonal en considérant la maille triple). Enfin, pour des compositions riches en sulfure et proches de la limite de solubilité, les diffractogrammes peuvent s'indicer dans le système orthorhombique.

Les paramètres proposés sont, pour des compositions prises dans chaque zone.

Composition	x	Système	paramètre en Å	Z
7 CeF ₃ -3SrS	0,70	cubique	$a = 5,810 \pm 0,005$	4
3 CeF ₃ -2SrS	0,60	cubique	$a = 11,58 \pm 0,01$	32
CeF ₃ -SrS	0,50	rhomboédrique maille hexagonale triple	$\begin{cases} a = 4,040 \pm 0,005 \\ c = 20,30 \pm 0,01 \end{cases}$	6
CeF ₃ -2SrS	0,33	orthorhombique	$\begin{cases} a = 4,105 \pm 0,005 \\ b = 3,825 \pm 0,005 \\ c = 5,825 \pm 0,005 \end{cases}$	2

Nous donnons (tableau I) les spectres pour chaque composition (pour le système rhomboédrique, nous donnons les indices hexagonaux).

TABLEAU I

7 CeF ₃ -3SrS x = 0,70						3CeF ₃ -2SrS x = 0,60					
d _{exp}	d _{cal}	I/I ₀	h	k	l	d _{exp}	d _{cal}	I/I ₀	h	k	l
3,350	3,354	100	1	1	1	3,342	3,341	100	2	2	2
2,905	2,905	30	2	0	0	2,895	2,895	30	4	0	0
2,050	2,050	55	2	2	0	2,590	2,591	2	3	3	2
1,753	1,750	60	3	1	1	2,050	2,048	50	4	4	0
1,452	1,452	5	4	0	0	1,748	1,745	30	6	2	2
1,333	1,332	30	3	3	1	1,672	1,670	7	4	4	4
CeF ₃ -SrS x = 0,50						CeF ₃ -2SrS x = 0,33					
d _{exp}	d _{cal}	I/I ₀	h	k	l	d _{exp}	d _{cal}	I/I ₀	h	k	l
3,368	3,380	100	0	0	6	3,348	3,351	100	1	0	1
3,313	3,310	80	1	0	2	3,199	3,196	25	0	1	1
2,909	2,900	25	0	0	7	2,909	2,910	20	0	0	2
2,873	2,873	20	1	0	4	2,812	2,810	25	1	1	0
2,056	2,054	95	1	0	8	2,364	2,373	10	1	0	2
2,030	2,030	40	0	0	10	2,052	2,050	90	2	0	0
1,879	1,877	5	1	1	4	1,912	1,912	60	0	2	0
1,751	1,755	55	1	0	10	1,747	{ 1,730	50	{ 0	1	3
1,729	1,724	30	2	0	2		{ 1,753				
1,679	1,681	7	0	0	12	1,673	1,668	5	1	2	1
						1,660	1,661	50	1	1	3
						1,361	1,362	10	0	2	3
						1,329	1,323	15	2	1	3
						1,294	1,290	5	1	1	4
						1,242	1,245	20	0	3	1
						1,210	1,215	15	1	3	0
						1,184	1,186	20	2	0	4

2) Système $\text{CeF}_3\text{-CaS}$

Les variations des diffractogrammes sont analogues mais nous n'obtenons pas de structure orthorhombique pour les compositions riches en sulfures. Les limites de chaque phase sont sensiblement :

$0,60 < x < 0,75$	cubique
$0,45 < x < 0,60$	surstructure cubique
$0,25 < x < 0,45$	rhomboédrique

avec les paramètres suivants (pour des compositions prises dans chaque zone).

Composition	x	Système	Paramètre $\pm 0,01 \text{ \AA}$	Z
$2 \text{ CeF}_3\text{-CaS}$	0,67	cubique	$a = 5,75 \text{ \AA}$	4
$\text{CeF}_3\text{-CaS}$	0,50	cubique	$a = 11,35 \text{ \AA}$	32
$\text{CeF}_3\text{-2CaS}$	0,33	rhomboédrique avec maille hexagonale tri- ple	$\begin{cases} a = 3,965 \text{ \AA} \\ c = 19,125 \text{ \AA} \end{cases}$	6

Les diffractogrammes sont donnés dans la partie annexe.

3) Système $\text{CeF}_3\text{-BaS}$

Dans ce système nous n'avons que deux systèmes cristallins différents : une maille orthorhombique pour un pourcentage élevé en CeF_3 et une maille cubique (surstructure cubique) lorsque le pourcentage en sulfure augmente. Les limites sont approximativement les suivantes :

$$\begin{array}{ll} 0,45 < x < 0,60 & \text{orthorhombique} \\ 0,25 < x < 0,45 & \text{cubique} \end{array}$$

Les paramètres proposés sont :

Composition	x	Système	Paramètre + 0,01 Å	Z
3 CeF_3 -2 BaS	0,60	orthorhombique	$\begin{cases} a = 4,35 \\ b = 4,16 \\ c = 6,16 \end{cases}$	2
CeF_3 -2BaS	0,33	cubique	$a = 12,40$	32

Les diffractogrammes sont rassemblés dans la partie annexe.

Discussion des résultats cristallographiques

De tels résultats peuvent sembler curieux ; cependant la littérature signale des phénomènes analogues. Ainsi FLAHAUT et ses collaborateurs ont montré que, dans les systèmes sulfure et sélénure de terre rare - sulfure et sélénure alcalino-terreux, il y a un domaine de solution solide avec une évolution analogue de la maille cristalline, en particulier, pour les systèmes Yb_2S_3 -CaS (57) et Y_2Se_3 - CaSe (58). Une différence toutefois le sulfure MS a une structure type NaCl et non fluorine et la maille rhomboédrique un angle α de l'ordre de 60° .

De même que les paramètres des solutions solides orthorhombiques CeF_3 -MO étaient une déformation de la structure fluorine, les quatre structures différentes observées dans les solutions solides CeF_3 -MS sont nettement apparentées : les paramètres cristallins se déduisent, par des relations simples, du paramètre a' de la maille cubique à faces centrées :

Maille cubique à faces centrées	: a'
Surstructure cubique	: $a \neq 2 a'$
Hexagonal (maille triple de la maille rhomboédrique)	: $\begin{cases} a \neq \frac{a'}{\sqrt{2}} \\ c \neq 2 a' \sqrt{3} \end{cases}$
Orthorhombique	: $\begin{cases} a \neq b \neq \frac{a'}{\sqrt{2}} \\ c \neq a' \end{cases}$

Toutes ces mailles sont donc proches de la maille cubique type fluorine. La maille rhomboédrique est analogue à celle des oxyfluorures MOF, la maille orthorhombique analogue à celle trouvée dans les systèmes $\text{CeF}_3\text{-MO}$. L'évolution de la structure est probablement due à des déformations de la maille fluorine, selon le nombre d'ions sulfures contenus dans cette maille.

Dans l'étude des systèmes $\text{CeF}_3\text{-MF}_2$ les droites $a = f(x)$ représentant la variation du paramètre de maille cubique en fonction de la fraction molaire de CeF_3 convergeaient toutes en un même point d'ordonnée $5,90 \text{ \AA}$ pour $x = 1$, résultat que nous avons vérifié pour les systèmes $\text{CeF}_3\text{-MO}$. Dans le cas des sulfures, l'existence de plusieurs structures cristallines pour une même solution solide ne permet pas d'étudier avec une bonne précision la variation du paramètre en fonction de la fraction molaire de CeF_3 . Nous traçons, par contre les courbes $V = f(x)$ (figure 2) où V représente le volume occupé par quatre molécules (comme dans la structure cubique à faces centrées type fluorine).

La variation, pour chaque système, est sensiblement linéaire et l'extrapolation pour $X = 1$ conduit en un même point d'abscisse $205 \text{ \AA}^3$. Cela confirme les résultats obtenus pour les systèmes $\text{CeF}_3\text{-fluorure}$ ou oxyde alcalino-terreux puisque $205 \neq 5,9^3$.

2) Masses volumiques, détermination des modes de substitution

Les deux modes de substitution envisagés dans le cas des oxydes divalents sont encore ici possibles, si l'on admet une distribution au hasard des anions F^- et S^{2-} .

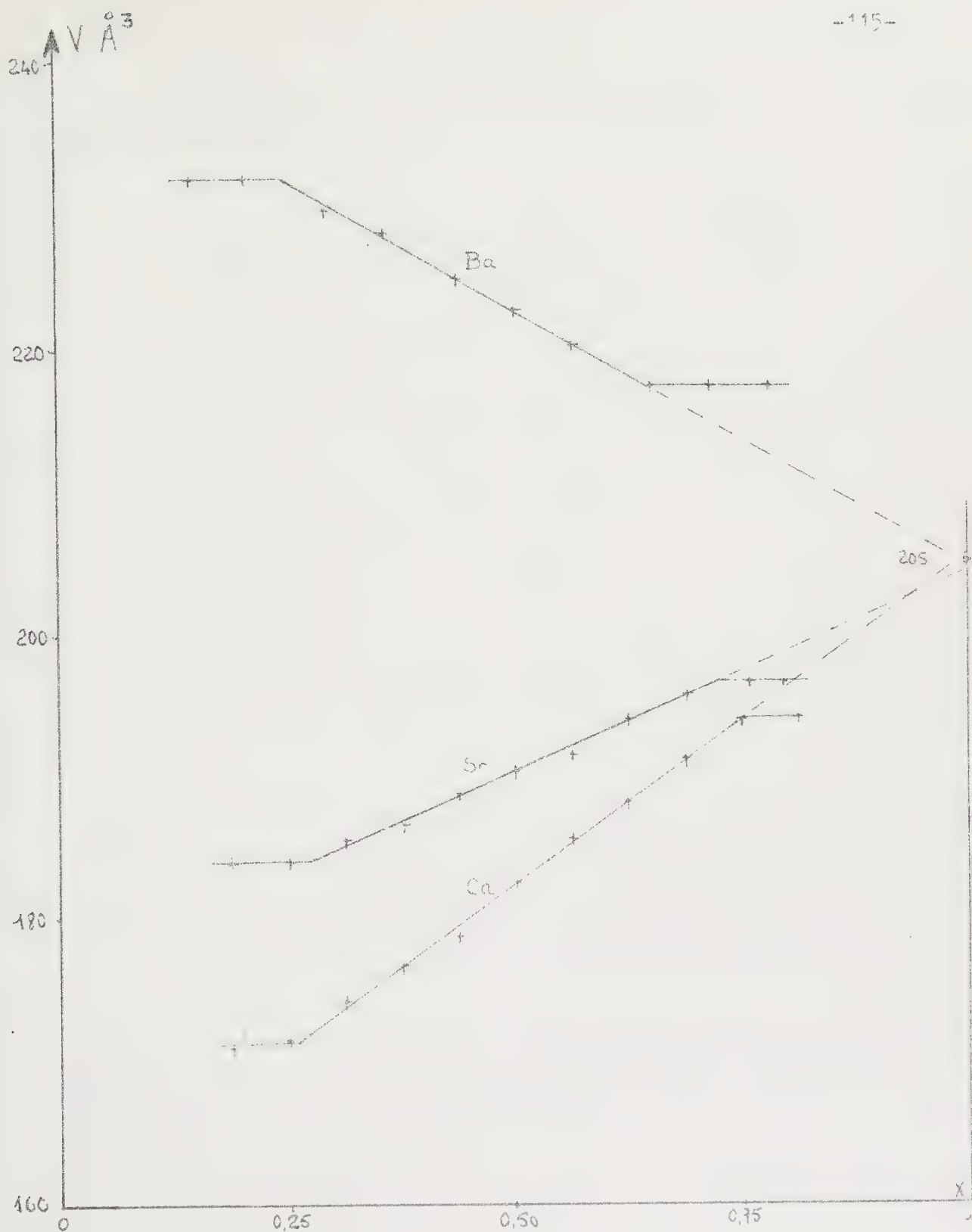
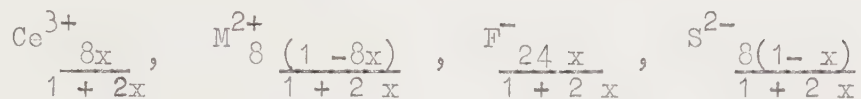


Figure 2: Variation du volume occupé par quatre moles à l'intérieur du domaine de solubilité dans les systèmes MS-CeF₃.

- Solution solide à lacunes cationiques ($x > 0,5$) ou excès de cations ($x < 0,5$) de formule générale



avec $-4 + \frac{8}{1+2x}$ "anomalies"

- Solution solide à excès ($x > 0,5$) et lacunes d'anions ($x < 0,5$) de formule:



avec $-4 + 8x$ "anomalies"

La comparaison des courbes de masses volumiques avec les courbes théoriques (figures 3 - 4 - 5) pour les deux modes de substitution montre que :

a) pour le système $\text{CeF}_3\text{-CaS}$, la courbe expérimentale est située entre les courbes (A) et (B) correspondant aux deux modes de substitution. Nous avons donc une superposition de ces deux modes de substitution, avec création simultanée de lacunes d'anions et de cations interstitiels ($x < 0,5$) ou de lacunes cationiques et anions interstitiels ($x > 0,5$).

b) pour le système $\text{CeF}_3\text{-SrS}$ on a des résultats analogues mais la courbe expérimentale est plus proche de la courbe (A), donc la substitution à excès ou défaut d'anions est prépondérante.

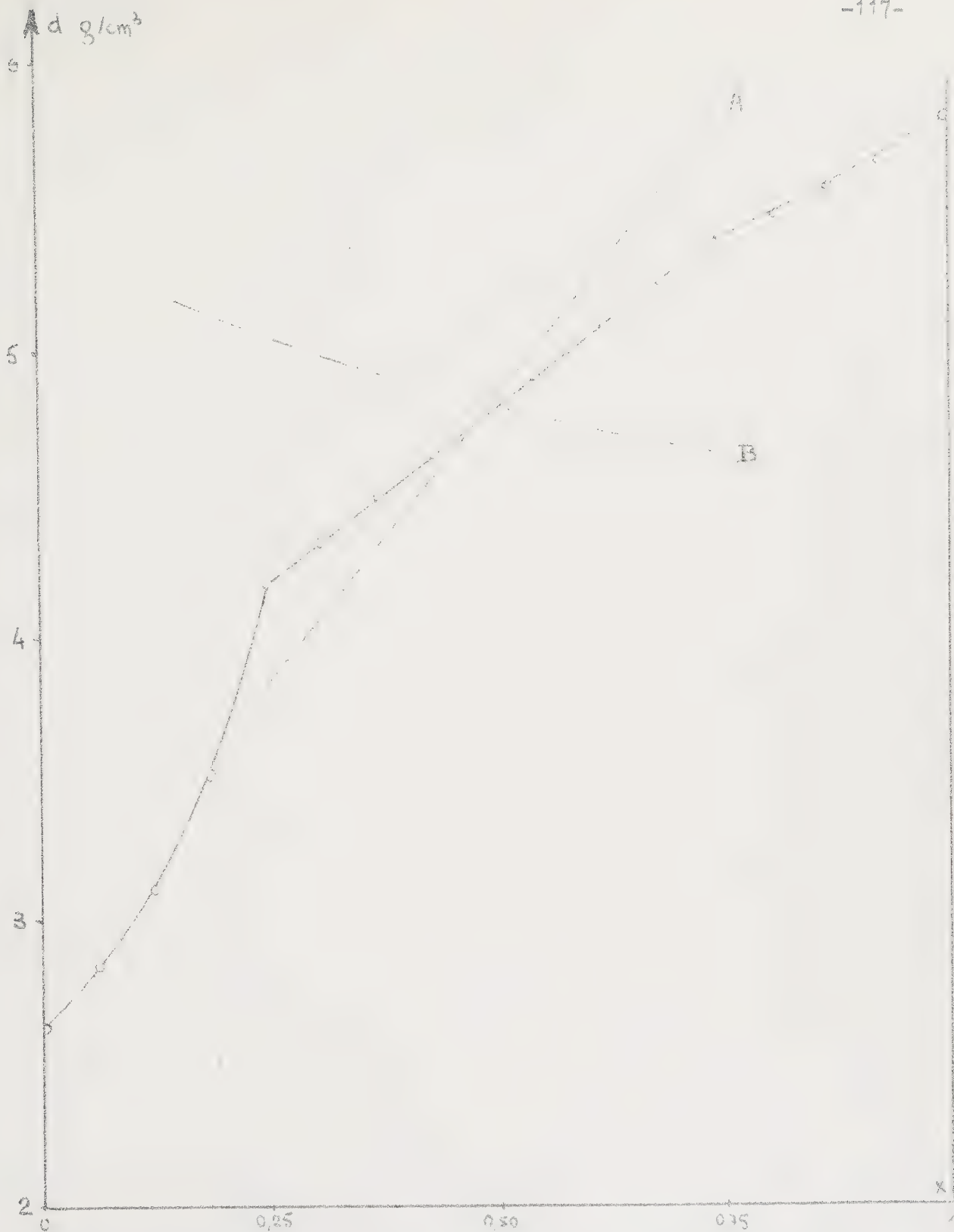


Figure 3: Variation de la masse volumique dans le système $\text{CaS}-\text{CeF}_3$

A: Courbe théorique à excès ou défaut d'anions

B: Courbe théorique à excès ou lacunes cationiques

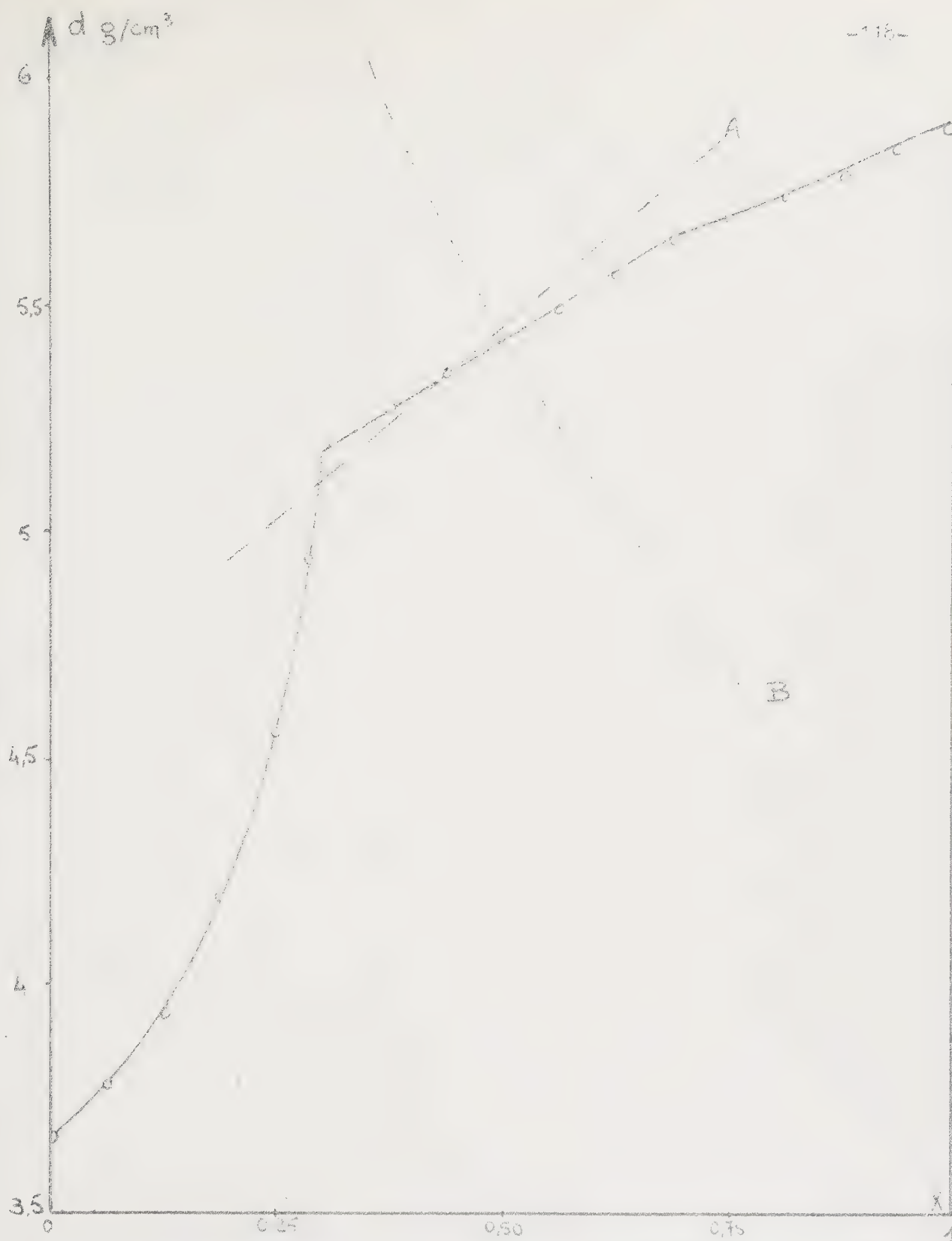


Figure 4: Variation de la masse volumique dans le système FeS-GeP_3 .

A: courbe théorique à excès ou défaut d'anions

B: courbe théorique à excès ou lacunes cationiques

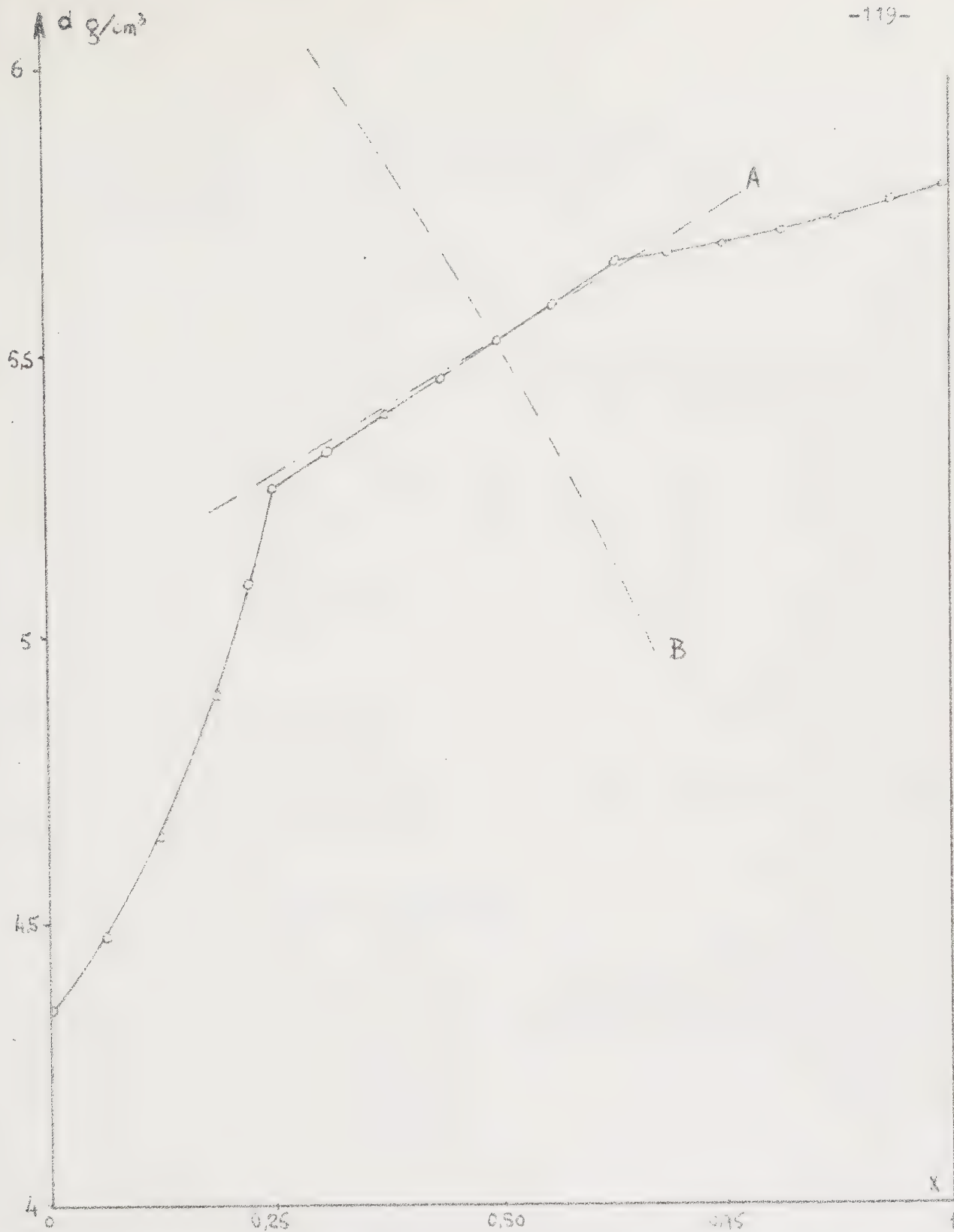
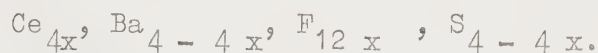


Figure 5: Variation de la masse volumique dans le système $\text{CeF}_3\text{-BaS}$.

A: courbe théorique à excès ou défaut d'anions

B: courbe théorique à excès ou lacunes cationiques

c) pour le système $\text{CeF}_3\text{-BaS}$ on a, aux erreurs d'expérience près, une substitution à excès ou défaut d'anions de formule



De plus, les courbes : masses volumiques en fonction de la fraction molaire de CeF_3 permettent de préciser les limites des solutions solides

CaS-CeF_3	:	0,26	<	x	<	0,75
SrS-CeF_3	:	0,28	<	x	<	0,72
BaS-CeF_3	:	0,25	<	x	<	0,65

B) Systèmes $\text{CeF}_3\text{-MSe}$ (56)

L'étude des systèmes $\text{CeF}_3\text{-MSe}$ donne des résultats analogues à ceux obtenus pour les systèmes $\text{CeF}_3\text{-MS}$

1) Etude cristallographique

Comme dans le cas des systèmes $\text{CeF}_3\text{-sulfures}$, les diffractogrammes montrent des déformations : surstructure cubique, rhomboédrique et orthorhombique. Nous donnons, Tableau II les limites approximatives d'existence de ces différentes phases.

TABLEAU II

	cubique	surstructure cubique	rhombôédrique	orthorhombique
CaScCeF_3	$0,55 < x < 0,73$	$0,45 < x < 0,55$	$0,28 < x < 0,45$	
SrScCeF_3	$0,64 < x < 0,70$	$0,60 < x < 0,64$	$0,40 < x < 0,60$	$0,30 < x < 0,4$
BaScCeF_3		$0,28 < x < 0,50$		$0,50 < x < 0,62$

Les diffractogrammes pour une composition prise dans chaque zone sont donnés dans la partie annexe.

Nous proposons les paramètres suivants : Tableau III.

Comme dans le cas des systèmes $\text{CeF}_3\text{-MS}$, les courbes de variation de volume occupé par quatre moles s'extrapolent, ici aussi, vers un point d'abscisse 205 Å^3 (figure 6), ce qui vérifie les résultats précédemment obtenus.

TABLEAU III

Système	Composition	x		paramètre ± 0,01 Å	Z
CaSe-CeF ₃	CaSe-2CeF ₃	0,67	cub.	5,79	4
	CaSe-CeF ₃	0,50	cub.	11,45	32
	2CaSe-CeF ₃	0,33	hex.	$\begin{cases} a = 4,01 \\ c = 19,48 \end{cases}$	6
SrSe-CeF ₃	3SrSe-7 CeF ₃	0,70	cub.	5,86	4
	2SrSe-3CeF ₃	0,60	cub.	11,66	32
	SrSe-CeF ₃	0,50	hex.	$\begin{cases} a = 4,08 \\ c = 20,40 \end{cases}$	6
				$\begin{cases} a = 4,14_5 \\ b = 3,86 \\ c = 5,90 \end{cases}$	2
	2SrSe-CeF ₃	0,33	orth.		
BaSe-CeF ₃	2BaSe-3CeF ₃	0,60	orth	$\begin{cases} a = 4,37 \\ b = 4,21 \\ c = 6,19 \end{cases}$	2
	2BaSe-CeF ₃	0,33	cub.	12,51	32

2) Masses volumiques

La comparaison des courbes expérimentales de variation de la masse volumique et des courbes théoriques permettent de conclure sur la nature du mode de substitution (figures 7 - 8 - 9)

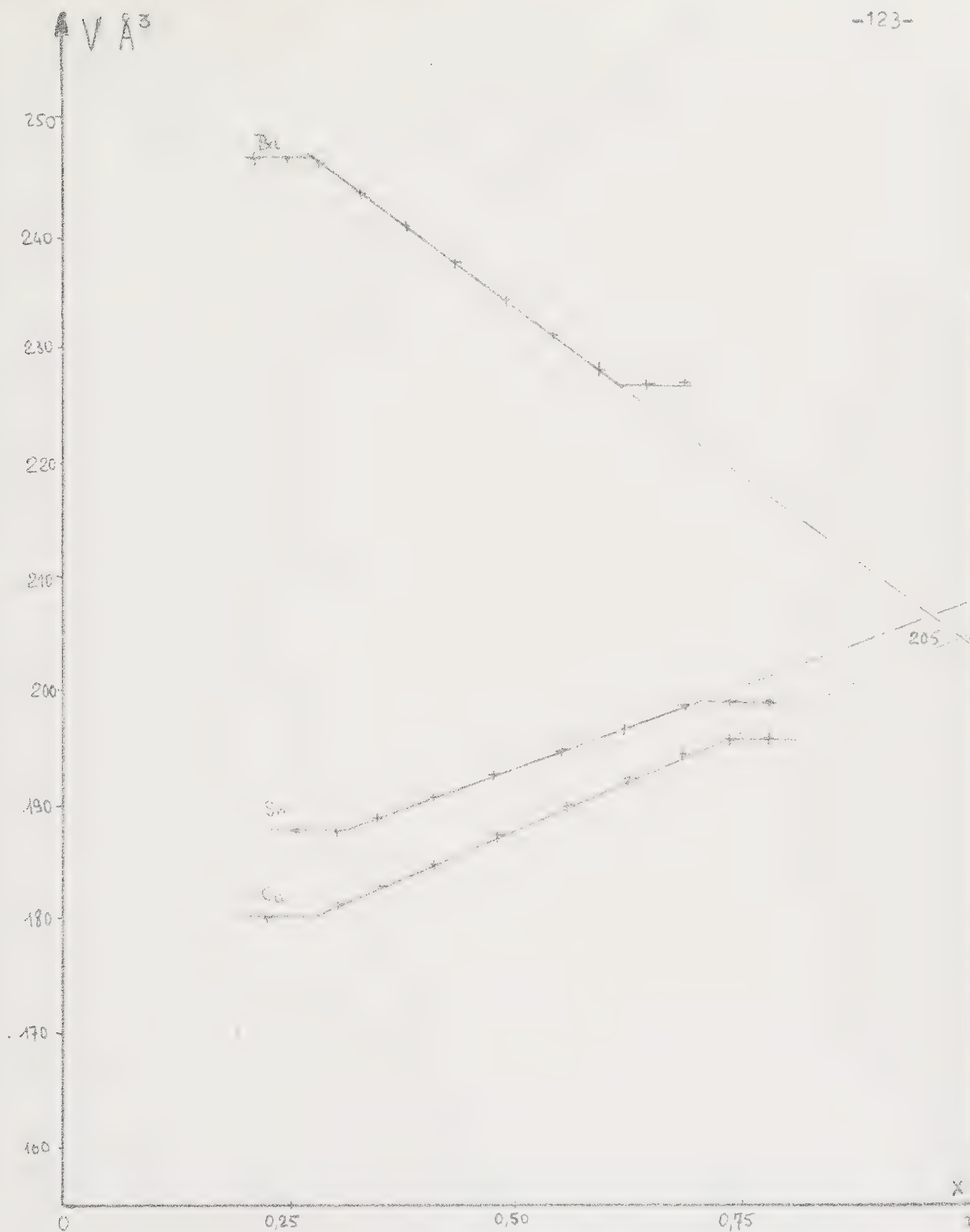


Figure 6: Variation du volume occupé par quatre moles à l'intérieur du domaine de solubilité dans les systèmes MSE-CeF₃

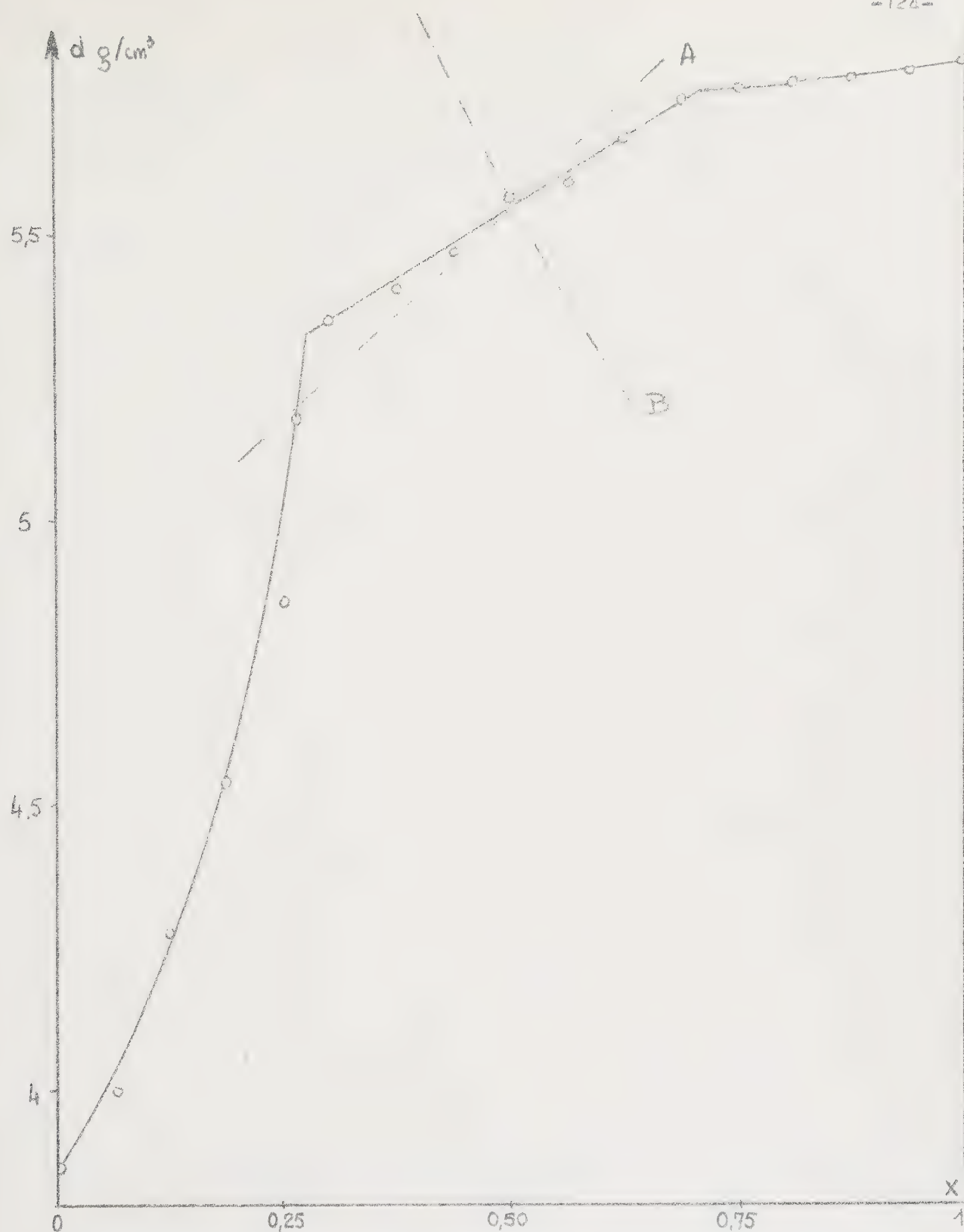


Figure 7: Variation de la masse volumique dans le système CaSe-CeF_3

A: Courbe théorique à excès ou défaut d' anions

B: Courbe théorique à excès ou lacunes cationiques

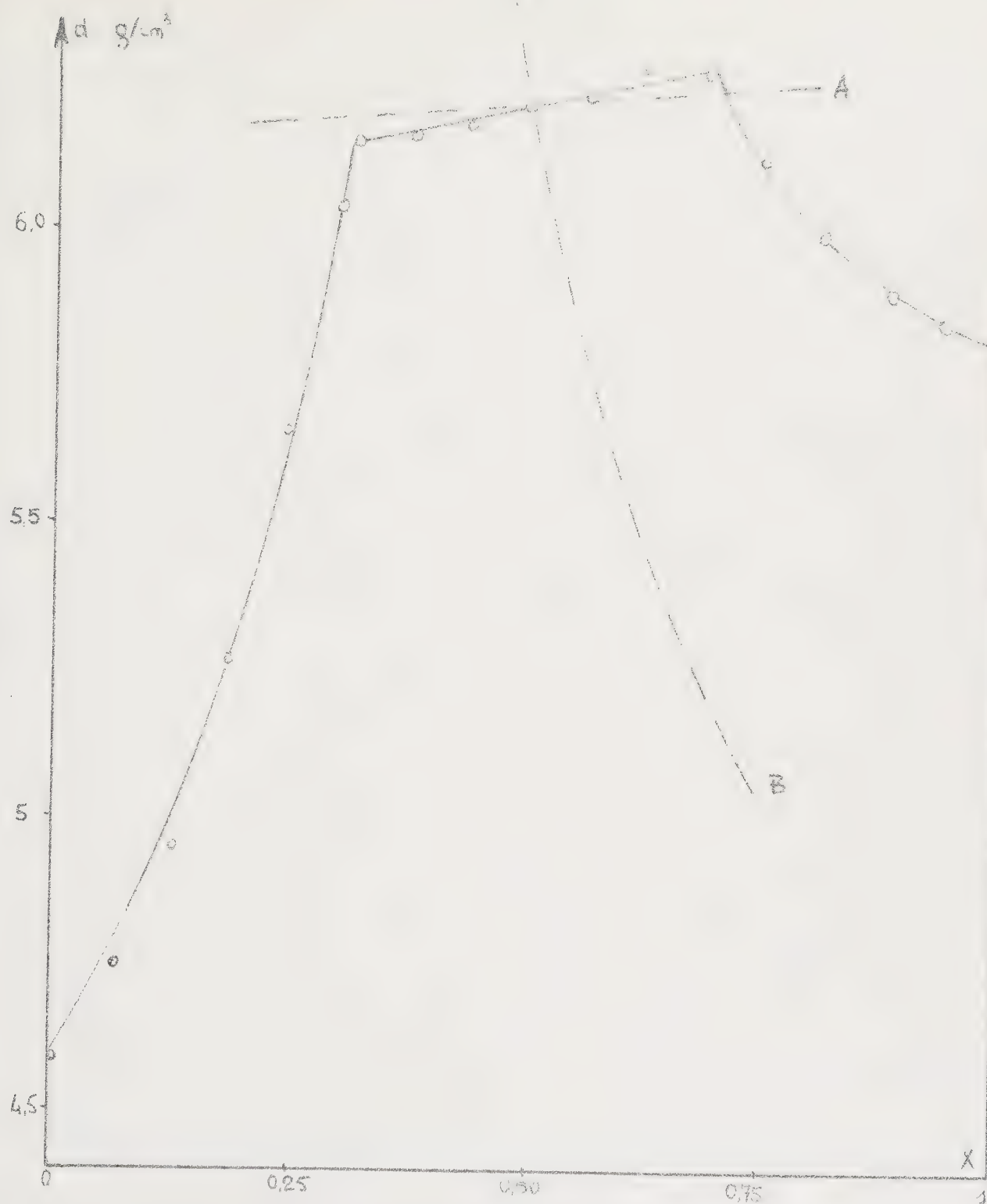


Figure 8: Variation de la masse volumique dans le système $\text{SrSe}-\text{CeF}_3$

A: Courbe théorique à excès ou défaut d'anions

B: Courbe théorique à excès ou lacunes cationiques

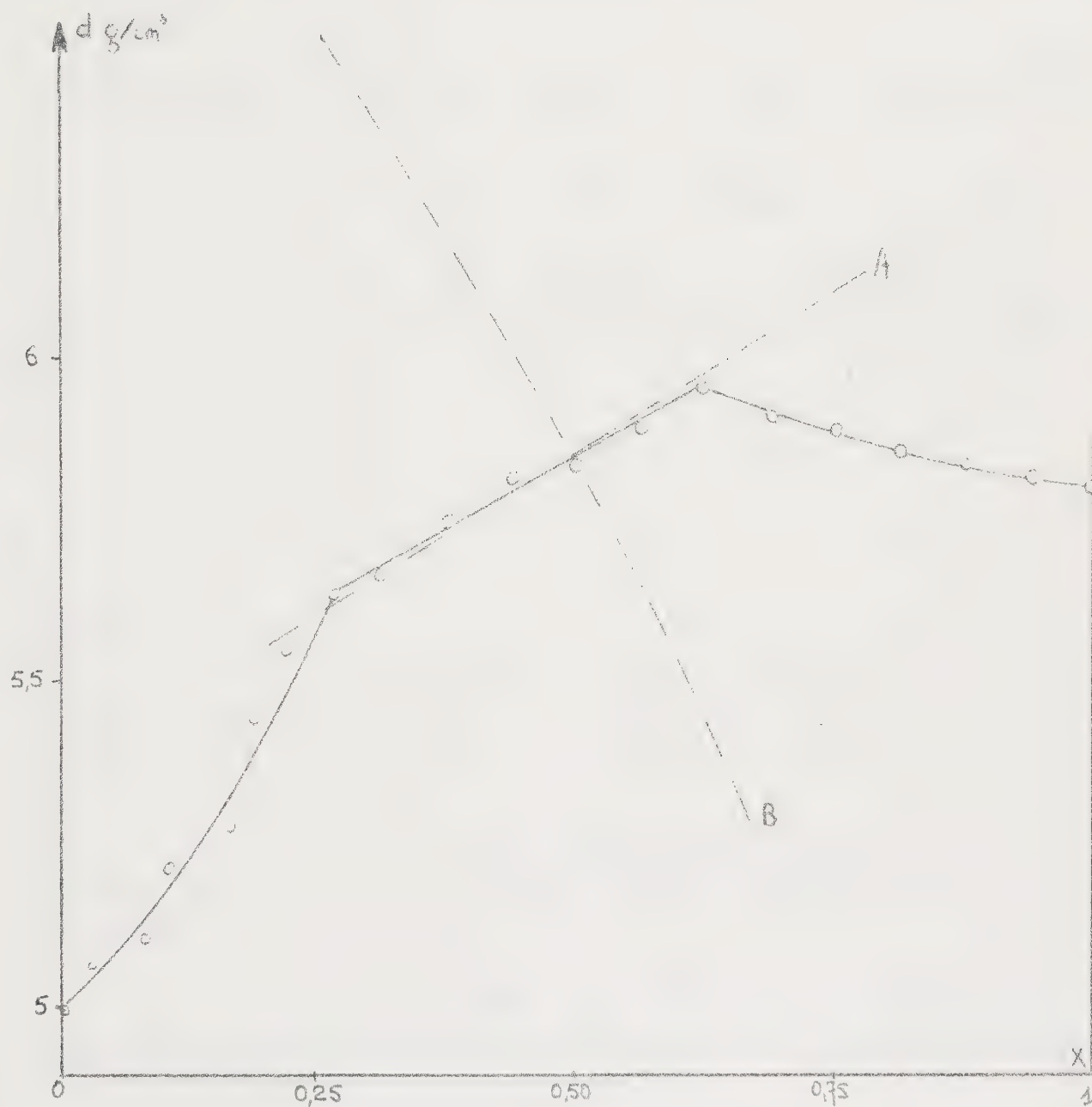


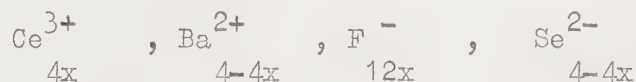
Figure 9: Variation de la masse volumique dans le système $\text{BaSe}-\text{CeF}_3$

A: Courbe théorique à excès ou défaut d'anions.

B: Courbe théorique à excès ou lacunes cationiques

Comme dans le cas des systèmes CeF_3 -MS nous avons :

- a) pour les systèmes CeF_3 -CaSe et CeF_3 -SrSe un mode de substitution intermédiaire.
- b) pour le système CeF_3 -BaSe une substitution à excès ou défaut d'anions de formule :



Les courbes de masses volumiques en fonction de la fraction molaire de CeF_3 permettent de préciser les limites des solutions solides

$\text{CaSe}-\text{CeF}_3$	0,28	<	x	<	0,73
$\text{SrSe}-\text{CeF}_3$	0,30	<	x	<	0,70
$\text{BaSe}-\text{CeF}_3$	0,28	<	x	<	0,62

CONCLUSION

L'étude des systèmes fluorure de cérium III avec les sulfures et sélénures des métaux alcalino-terreux, révèle, dans tous ces systèmes, des phases largement non stoechiométriques, et dont la structure est apparentée à celle de la fluorine.

Nous avons reconnu quatre types de maille cristalline dans ces systèmes : cubique à faces centrées type fluorine, surstructure cubique, rhomboédrique et orthorhombique.

Selon le cas, on observe deux modes de substitution extrêmes : lacunes ou excès d'anions, lacunes ou excès de cations ; des substitutions de type intermédiaire sont également possibles.

D I S C U S S I O N
=====

Nous avons mis en évidence au cours de cette étude :

- des composés définis : fluorures ternaires ou quaternaires contenant du Ce_{III} ou du Ce_{IV}
- des phases non stoechiométriques dans divers systèmes CeF_3 -fluorure, oxyde, sulfure ou séléniure d'un autre métal.

Nous avons donné, à la fin de chaque partie, quelques conclusions concernant les résultats obtenus. Nous présentons, ici, une vue synthétique de ces résultats et des problèmes d'interprétation qu'ils posent, en ce qui concerne :

- 1) Les composés définis
- 2) Les mailles CeF_3 limites
- 3) Les solutions solides.

I) COMPOSES DEFINIS

HOPPE (2) propose une systématique empirique des fluorures ternaires basée sur leur structure cristalline. Il traite de tous les fluorures ternaires de composition $\text{Me}_m^M \text{F}_n^P$ écrits pour simplifier $\text{Me}_x^M \text{F}_z^P$ ($x = \frac{m}{n}$ et $z = \frac{p}{n}$) et les classe en trois catégories selon que la valeur du nombre z des ions F^- dans l'unité de formule est plus grand, égal ou plus petit que le nombre de coordination Z de l'ion central dans la structure considérée.

Il considère, de plus, dans chaque catégorie, deux types limites :

A) Composés où le cation M_0 est faiblement chargé et de rayon ionique assez gros, tandis que simultanément la charge de l'ion central M est grande et son rayon petit. La destruction entre cation et ion central est alors judicieuse puisque l'ion central forme avec les ions F^- des anions complexes, isolés ou reliés les uns aux autres, et nettement décelables dans le réseau cristallin.

- Les représentants de ce type sont de vrais complexes

B) Composés où les charges et rayons de M et M_0 sont sensiblement égaux, si bien qu'ils agissent concurremment et approximativement en même quantité sur les ions F^- . On ne peut plus, alors, différencier cation et ion central.

- les composés de ce type sont de vrais fluorures doubles

Nous rassemblons dans le tableau I le résultat du classement de HOPPE en ne faisant apparaître que les composés analogues à ceux que nous avons préparés.

TABLEAU I

=====

z/Z > 1	I _A (NH ₄) ₃ [SiF ₆] F	I _B BaUF ₆ (type LaF ₃)
$= 1$	II _A K ₃ [Zr F ₇] K ₃ [Fe F ₆] et Ba [Mn F ₆] Ba [Pb F ₆]	II _B Ca Mn F ₆ (type V F ₃) Ca Pb F ₆ (type Re O ₃)
< 1	III _A β ₁ K ₂ [U F ₆]	III _B α K LaF ₄ } type CaF ₂ α Na ₂ UF ₆ }

Nous allons tenter de classer les composés que nous avons obtenus selon le point de vue de HOPPE.

1) Fluorocérates d'ammonium

Du fait du trop petit nombre de composés MeMF_5 connus il est impossible de se prononcer sur la nature fluorure complexe ou sel double du pentafluorocérate d'ammonium.

$(\text{NH}_4)_3\text{CeF}_7$ ne peut guère être rapproché des composés connus de même formule.

Par contre, en ce qui concerne $(\text{NH}_4)_2\text{CeF}_6$, on peut faire quelques considérations. Les composés alcalins du type Me_2MF_6 cristallisent dans trois systèmes différents (1) :

- cubique type K_2PtCl_6
- hexagonal type K_2MnF_6
- trigonal type K_2GeF_6

La répartition des composés entre ces trois structures dépend de la grosseur de l'atome central qui joue le rôle essentiel, puis, en second lieu, de la grosseur du cation. Les systèmes hexagonaux et trigonaux ne se forment qu'avec des composés dont l'atome central est relativement gros, où les atomes de fluor du complexe ne se touchent pas, ce qui rend possible un écrasement du groupement complexe.

Nous avons montré (1ère partie) que $(\text{NH}_4)_2\text{CeF}_6$ cristallisait dans le système hexagonal et était isotype des autres composés M_2MF_6 .

- L'hexafluorocérate d'ammonium est donc un fluorure complexe.

2) Composés M_3CeF_6 et $M_2M'CeF_6$

Ces composés sont isotypes de "l'elpasçite" K_2NaAlF_6 . Cette structure existe pour de très nombreux composés Me_3MF_6 ou $Me_2Me'MF_6$ dans lesquels les tailles des ions Me^+ et M^{3+} peuvent être très variables. Selon BODE et VOSS (14) cette structure est proche de celle de $(NH_4)_3FeF_6$; antiisotype de BiF_3 α , mais les ions F^- ne sont pas situés sur les arêtes du cube du fait d'une faible rotation de l'octaèdre complexe MF_6^{3-} autour d'un axe ternaire.

Il est curieux de constater que l'on a, par extrapolation des courbes $a = f(x)$ dans l'étude des systèmes CeF_3-MF_2 , une maille limite hypothétique de CeF_3 de structure analogue.

Les composés M_3CeF_6 et $M_2M'CeF_6$ sont donc des complexes.

3) $M_{II}MF_6$

Ces composés sont isotypes de LaF_3 , les cations M_{II} et M_{IV} étant distribués statistiquement dans les sites occupés par le lanthane dans LaF_3 .

Nous avons donc ici, typiquement, une structure de sel double.

4) Gagarinites :

Les ions F^- occupent les positions anioniques d'un réseau type UCl_3 . Ce^{3+} et M^{2+} , occupent, en distribution statistique, les positions cationiques du même réseau ; les cations monovalents se logeant dans des sites vacants (37).

La distribution, au hasard, des ions M^{3+} et M^{2+} correspond à une structure de sel double typique ; mais la situation des cations M^+ dont l'environnement anionique est différent fait tendre cette structure vers une structure complexe, sans cependant que l'on puisse interpréter la maille comme un empilement d'anions complexes et de cations.

Nous avons donc, ici, un type un peu intermédiaire que l'on classera plutôt parmi les sels doubles.

6) Composés $MCeF_4$:

Ces composés cristallisent dans le système hexagonal type $\beta_1 K_2UF_6$ et d'après la classification de HOPPE doivent être considérés comme des fluorures complexes.

Par contre la maille limite cubique type fluorine a la structure d'un sel double.

Nos conclusions sont rassemblées dans le tableau II

TABLEAU II

	Fluorures complexes	Sels doubles
Ce_{IV}	$(NH_4)_2CeF_6$	$M_{II}CeF_6$ ($M_{II}=Ca, Sr, Ba$)
Ce_{III}	M_3CeF_6 $M_2M'CeF_6$ $(M \text{ et } M' = \text{alcalin})$	$M M_{II}CeF_6$ $M = Na \text{ et } K$ $M_{II} = Ca \text{ et } Ba$
	$\beta KCeF_4$	$\alpha KCeF_4$ (formes hypothétiques limites)
	$\beta NaCeF_4$	$\alpha NaCeF_4$

Il apparaît donc, qu'il s'agisse de composés de Ce_{III} ou de Ce_{IV} , qu'on n'observe de structures réellement complexes qu'avec les cations monovalents.

II - MAILLES CeF_3 LIMITES

Nous avons montré que CeF_3 pouvait se dissoudre, en quantité importante, dans des composés de structure très différente de la sienne :

- cubique à faces centrées type fluorine (fluorures de Ca, Sr, Pb et Ba)
- hexagonale type UCl_3 ("gagarinite").

L'étude de l'évolution de ces solutions solides montre que l'on peut concevoir un CeF_3 hypothétique limite de structure $BiF_3 \alpha$ (ou fluorine lacunaire en cations) et de structure type UCl_3 .

La règle de GATTOW permet de montrer (figure 1) que CeF_3 limite type UCl_3 se classe bien à la place correspondant au rayon ionique de Ce^{3+} parmi les autres composés cristallisant dans le même groupe spatial.

Par contre la maille fluorine lacunaire en cations de CeF_3 limite dans la solution solide avec $PbF_2 \beta$ ne se trouve pas sur la droite. Le volume molaire de ce CeF_3 cubique fluorine est bien supérieur à ce que l'application de la règle de GATTOW permettrait d'attendre. On pouvait penser que, dans le cas des solutions solides de CeF_3 dans les fluorures alcalino-terreux (solution solide à excès d'anions), on obtient une maille limite type $BiF_3 \alpha$, dont le volume moléculaire serait supérieur à celui d'une maille fluorine à lacunes de cations du fait de l'effet de

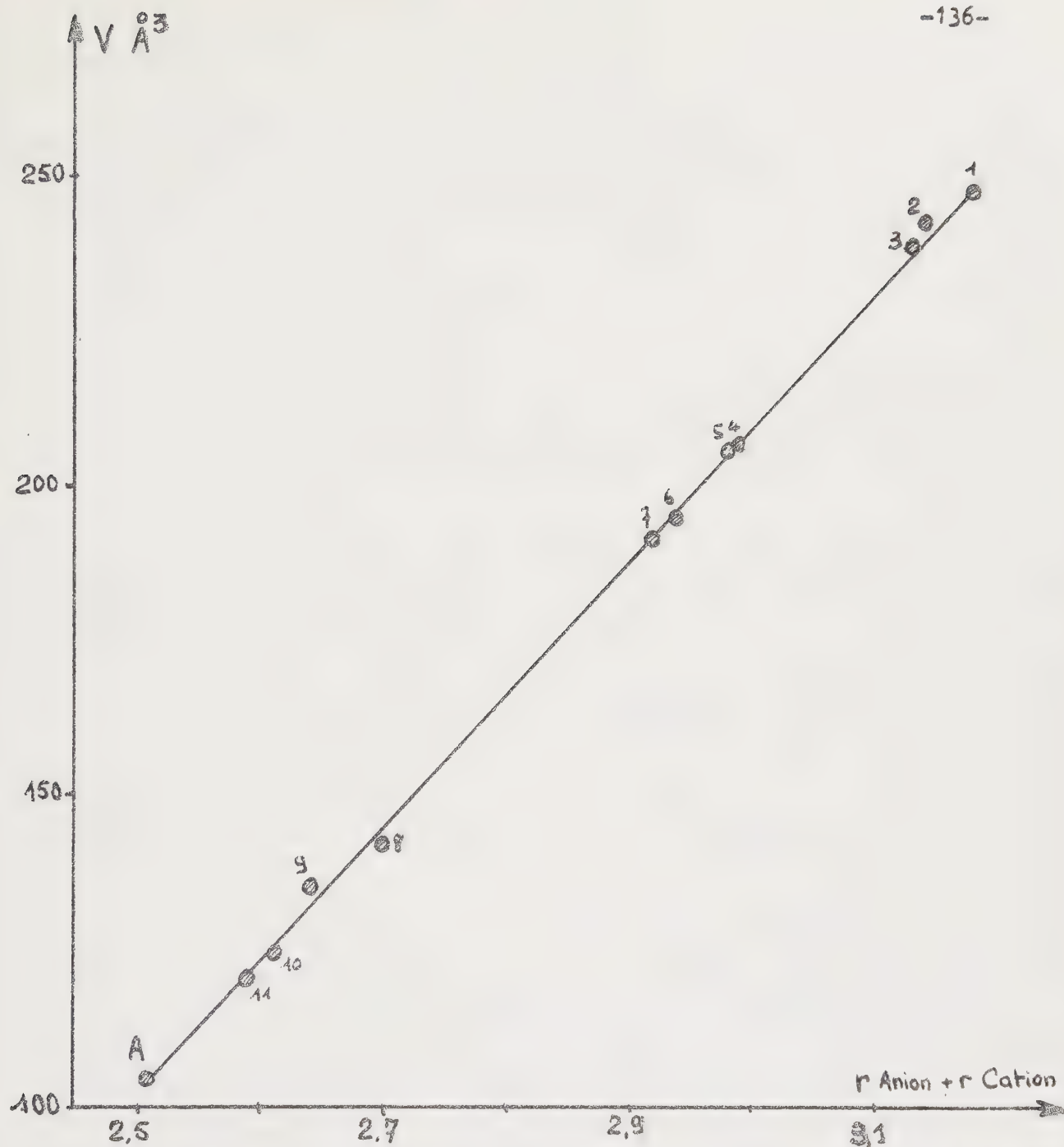


Figure 1: Variation du volume molaire en fonction de la somme des rayons ioniques du cation et de l'anion pour les composés type UCl_3 :

- | | | | |
|--------------------|--------------------|-----------------------------|------------------------------|
| 1: LaBr_3 | 4: CeCl_3 | 7: GdCl_3 | 10: $\text{Sm}(\text{OH})_3$ |
| 2: CeBr_3 | 5: UCl_3 | 8: $\text{La}(\text{OH})_3$ | 11: $\text{Gd}(\text{OH})_3$ |
| 3: UBr_3 | 6: EuCl_3 | 9: $\text{Pr}(\text{OH})_3$ | A: CeF_3 limite |

répulsion entre ions F^- en position normale et ions F^- en position excédentaire. Il est impossible de vérifier expérimentalement cette hypothèse, $BiF_3 \alpha$ étant le seul fluorure trivalent possédant cette structure. Cela, de toute façon, n'expliquerait pas la valeur anormale de CeF_3 cubique limite dans la solution solide avec PbF_2 (3).

C'est la première anomalie que nous avons rencontrée en ce qui concerne les solutions solides de CeF_3 de structure apparentée à la fluorine. Nous verrons plus loin que ce n'est pas la seule.

Nous pouvons, cependant comparer le volume occupé par quatre molécules de CeF_3 dans les différentes structures : CeF_3 réel, CeF_3 limite fluorine ou αBiF_3 , CeF_3 limite type UCl_3 .

	Type LaF_3	type UCl_3	type $BiF_3 \alpha$
V CeF_3 Å			
4 moles	212,5	209,8	205,4

Il est intéressant de constater que les structures " CeF_3 hypothétiques" sont plus compactes que la vraie. On peut penser que l'environnement différent, la compacité plus grande, se traduisent par un gain d'énergie réticulaire, ce qui expliquerait l'existence de solutions solides étendues de CeF_3 dans des composés de structure différente.

III - PHASES NON STOECHIMETRIQUES

Nous avons montré l'existence dans les systèmes

CeF_3 - fluorures divalents

CeF_3 - oxydes de métaux di, tri et tétravalents

CeF_3 - sulfures et sélénures de métaux divalents

de phases non stoechiométriques, correspondant à de très larges domaines d'homogénéité.

Selon le cas, ces phases sont cubiques à faces centrées type fluorine ou cristallisent dans d'autres systèmes. Nous avons montré précédemment que ces différentes structures doivent être considérées comme des déformations de la maille fluorine. En l'absence de données structurales précises (études sur monocristaux) qui permettraient, seules, d'apprécier comment s'effectuent ces déformations : disposition plus ou moins ordonnée des cations et des anions, déplacement des différents atomes par rapport à la structure fluorine, nous pouvons tout de même tenter d'apprécier les facteurs qui, stoechiométriques ou dimensionnels provoquent ces déformations.

De plus, nous avons montré l'existence de deux modes de substitution extrêmes plus un mode intermédiaire.

L'existence de solutions solides aussi étendues, comportant des atomes très différents pose un certain nombre de problèmes que nous discuterons successivement, en tentant d'apprécier quels sont les facteurs qui déterminent :

- 1 - l'étendue des solutions solides
- 2 - la nature des déformations par rapport à la maille cubique à faces centrées type fluorine
- 3 - le mode de substitution.

1) Etendue des phases non stoechiométriques :

Nous avons résumé dans la (figure 2) les résultats obtenus en portant en ordonnée les volumes molaires et en abscisse le rapport nombre d'anions sur nombre de cations dans la solution solide sous forme de composition MX , $MX_{1,5}$, MX_2 et MX_3 .

On aurait pu s'attendre à ce que les solutions solides puissent dissoudre d'autant plus de CeF_3 que la variation du volume moléculaire est plus faible. Du côté riche en CeF_3 cela n'est que très approximativement vérifié.

Du côté pauvre en CeF_3 , on ne peut comparer que les phases formées par CeF_3 avec des composés MX_2 , $MX_{1,5}$ et MX respectivement.

- MX_2 : même limite inférieure sauf pour le système CeO_2 - CeF_3 , la phase non stoechiométrique ne commence pas à MX_2 .

- $MX_{1,5}$: domaine de solubilité ne commence que vers 1,8 (nous n'avons que trois points expérimentaux)

- MX : limite inférieure proche de 1,5

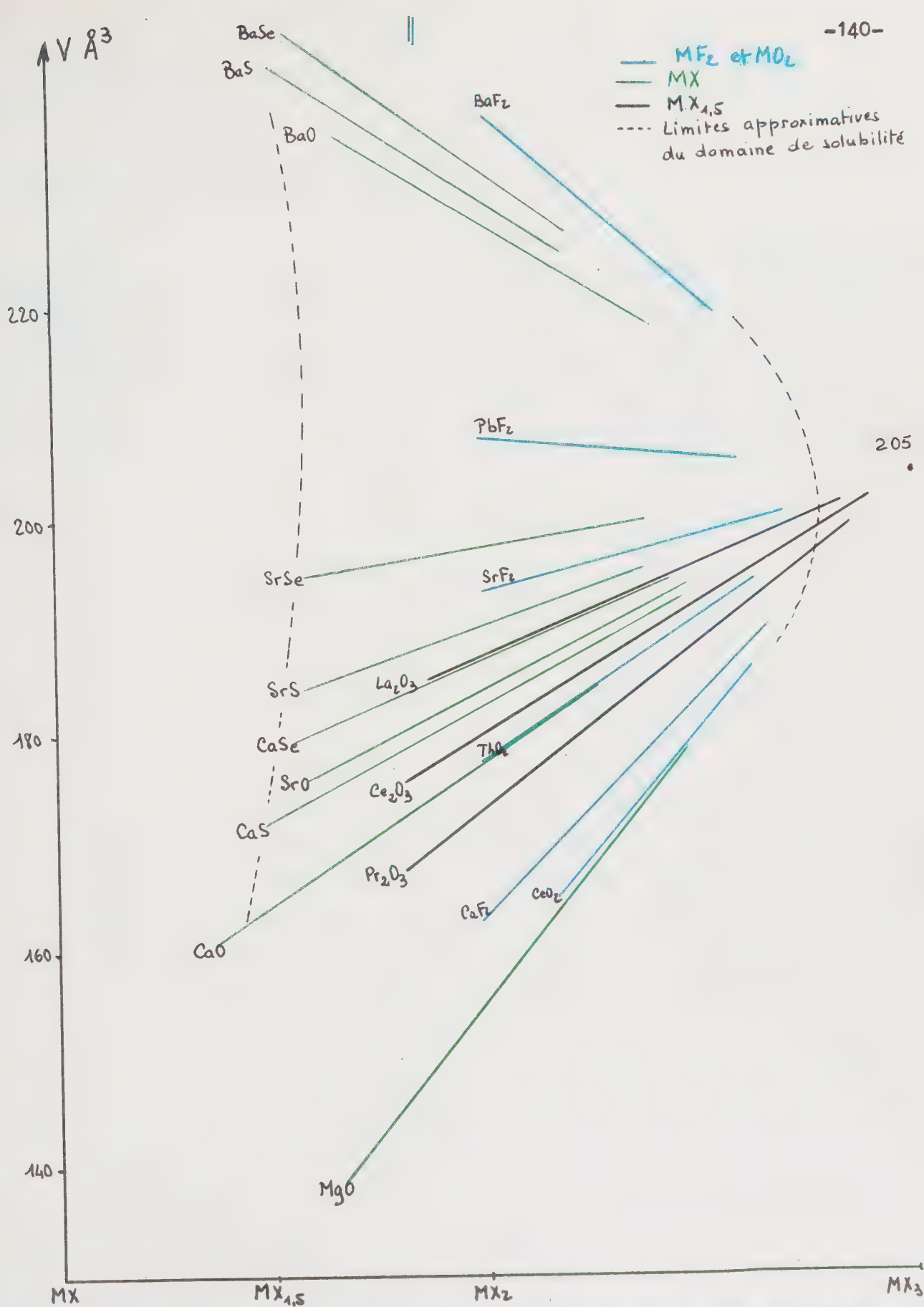


Figure 2: Résumé des résultats obtenus. Variation du volume occupé par quatre moles en fonction des compositions MX , $MX_{1.5}$, MX_2 et MX_3

2) Etude des déformations

Nous avons vu que, s'appuyant sur le fait que les paramètres a et b des phases orthorhombiques des systèmes CeF_3 -MO tendent vers $a'\sqrt{2}$ et c vers a' (a' : paramètre de la maille cubique à faces centrées type fluorine idéale) quand la fraction molaire de CeF_3 tend vers 1 d'une part, s'appuyant d'autre part, pour les systèmes CeF_3 -MS et MSe, sur le fait que le passage d'une phase à l'autre se fait de façon continue, nous pouvons admettre que toutes ces structures dérivent de la maille fluorine :

maille cubique à faces centrées : a'

hexagonale (maille triple de la maille rhomboédrique) $\begin{cases} a \neq \frac{a'}{\sqrt{2}} \\ c \neq 2 a' \sqrt{3} \end{cases}$

orthorhombique $\begin{cases} a \neq b \neq \frac{a'}{\sqrt{2}} \\ c \neq a' \end{cases}$

Les déformations de la maille seraient alors dûes à un classement, à une mise en ordre au moins partielle, des deux types d'anions ou (et) des deux types de cations que contient la maille. Tous les raisonnements que l'on peut tenter ne peuvent être que qualitatifs, en l'absence de données cristallographiques précises faites sur des monocristaux. On peut cependant essayer d'envisager trois causes de déformation

- nature des cations
- nature des anions
- mode de substitution.

a) nature des cations

Pour étudier cette cause, nous considérons les systèmes où l'anion ne change pas. L'étude des binaires $\text{MF}_2\text{-CeF}_3$ ne montre aucune déformation de la maille le long du domaine de solubilité quelque soit le cation M. De même l'étude des systèmes K et $\text{NaCeF}_4\text{-MF}_2$ permet la même conclusion. Or dans le système $\text{NaCeF}_4\text{-BaF}_2$ (solution solide limite $x = 0,80$) on a, à la fois, dans la maille des cations de tailles très différentes : $\text{Na} = 0,98 \text{ \AA}$; $\text{Ba} = 1,47 \text{ \AA}$.

Par contre, dans le système $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{-CeF}_3$ où le cation Ce_{III} est identique mais où il y a deux types d'anions on a une déformation rhomboédrique de la maille.

Donc la taille des cations, et leur nombre relatif n'interviennent pas de façon déterminante sur la déformation.

On peut cependant noter que ce facteur n'est pas à négliger totalement. Ainsi le fait que nous ayons dans le système BaO-CeF_3 une structure cubique alors qu'avec les autres oxydes MO on notait une déformation orthorhombique montre que les cations les plus gros s'opposent à la déformation.

b) nature des anions

L'étude des systèmes $\text{CeF}_3\text{-MO}$, MS et MSe permet de mettre en évidence des déformations de la maille : déformations orthorhombiques dans les systèmes $\text{CeF}_3\text{-MO}$, de divers types avec MS et MSe dont une structure cubique à faces centrées type fluorine pour des compositions riches en CeF_3 .

Compte tenu de ce qui précède, la nature et le nombre des anions ~~doivent~~ être les facteurs importants et en faisant varier ces deux paramètres on observe bien des déformations.

Cependant, il serait normal que les déformations soient d'autant plus faibles que la différence de taille des deux types d'anions est elle-même plus faible. Dans ces cas les phases $\text{CeF}_3\text{-MO}$ devraient être beaucoup moins déformées que les phases $\text{CeF}_3\text{-MS}$ ou MSe . Ce n'est pas le cas puisque l'on trouve une zone de structure cubique à faces centrées dans les systèmes $\text{CeF}_3\text{-MS}$ et MSe qui n'apparaît pas dans les systèmes $\text{CeF}_3\text{-MO}$.

Nous pouvons essayer d'appliquer la règle de GATTOW aux phases non stoechiométriques pour la composition équimoléculaire ($x = 0,5$) c'est-à-dire MCeX F_3 . (figure 3). On voit que les volumes occupés pour quatre moles ne se classent pas en fonction des rayons ioniques.

On peut, également, essayer de représenter l'étendue des solutions solides et leur structure en fonction du rayon moyen des cations et du rayon moyen des anions (figure 4). L'espace, ainsi défini, ne se laisse pas facilement découper en zones correspondant à un type de déformation.

Cela peut signifier que la nature des déformations n'est pas la même :

- selon la nature des anions et des cations coexistant avec F^- et Ce^{3+}
- selon le mode de substitution.

On peut en effet envisager qu'il puisse exister des structures ordonnées de types différents pour des contenus différents de la maille.

En conclusion, si la nature des anions semble bien être un des facteurs essentiels de la déformation des mailles, elle n'intervient pas de manière simple.

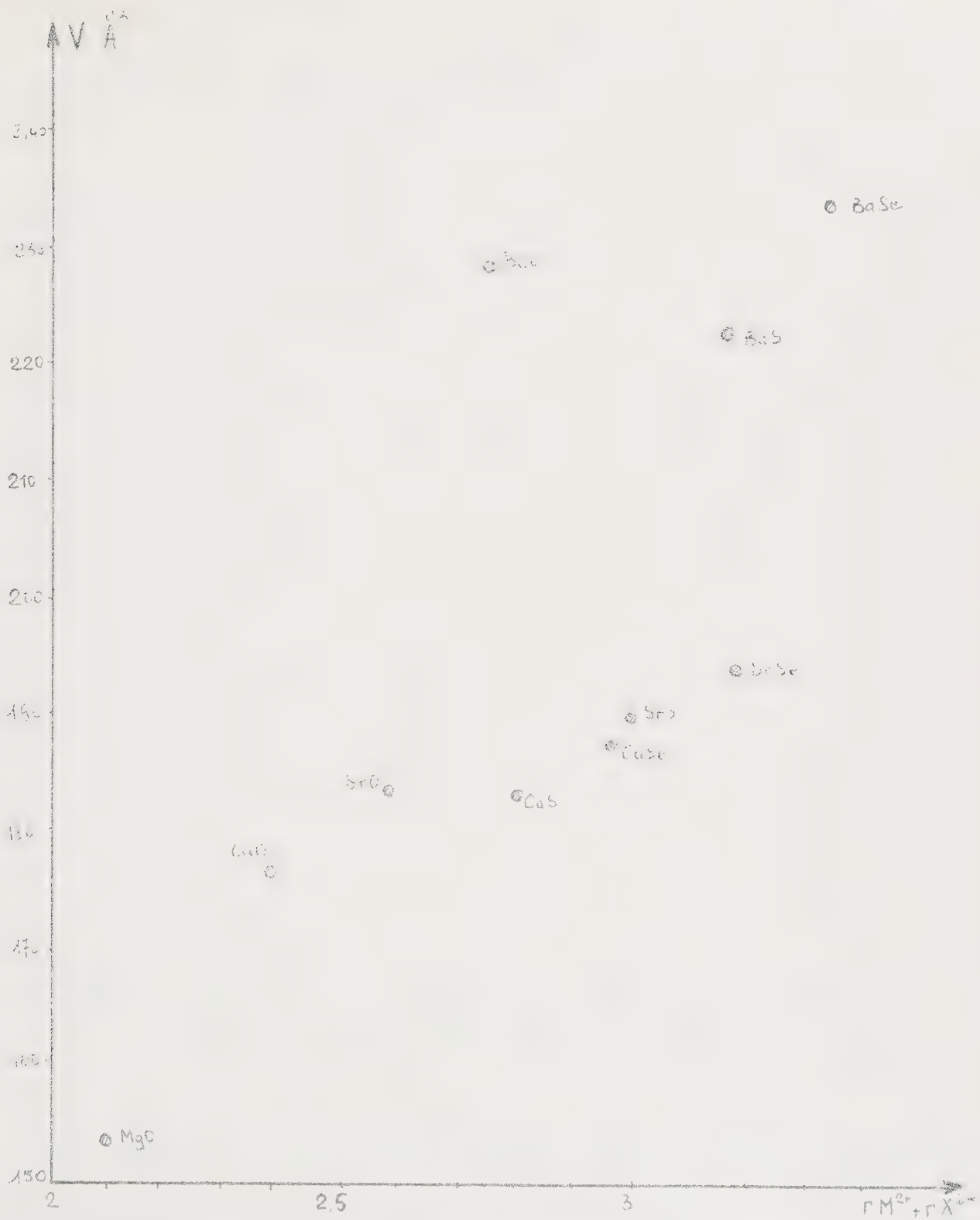


Figure 3: Volumes occupés par quatre moles pour les composés $MGeXF_3$ en fonction de la somme des rayons ioniques du cation M^{2+} et de l'anion X^{2-} .

- structure cubique
- surstructure cubique
- - - - - déformation rhomboédrique
- - - - - déformation orthorhombique

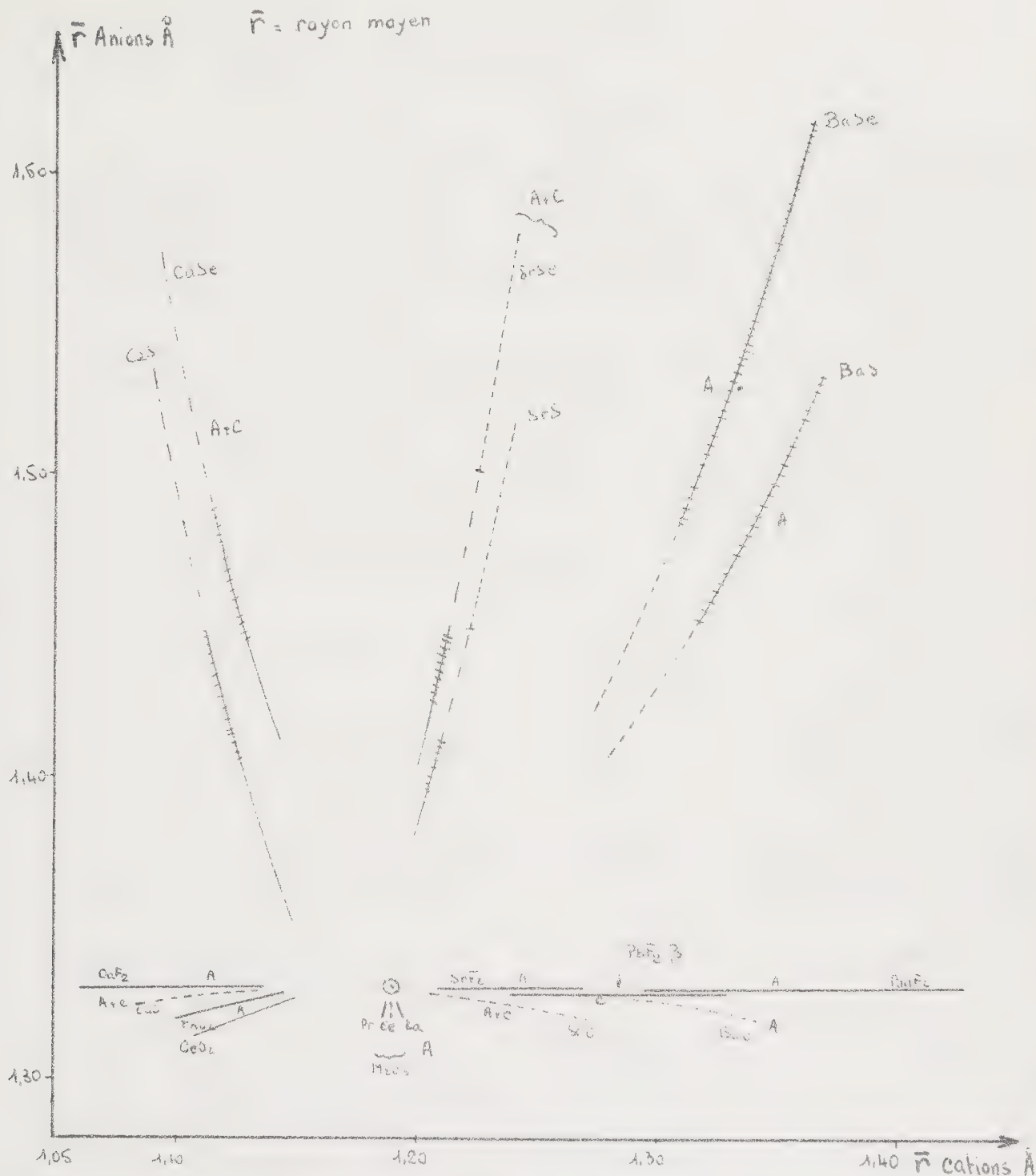


Figure 4: Variation de l'étendue et de la structure des solutions solides en fonction du rayon moyen des cations et du rayon moyen des anions. A: mode de substitution à "anomalies" d'anions
 C: mode de substitution à "anomalies" de cations
 A+C: mode intermédiaire

c) Modes de substitution

L'étude des systèmes $\text{CeF}_3\text{-MF}_2$ montre l'existence de deux modes de substitution, l'un à excès d'anions pour $\text{CeF}_3\text{-Ca(Sr,Ba)F}_2$, l'autre à lacunes cationiques pour $\text{CeF}_3\text{-PbF}_2$ (3). Le fait que l'extrapolation des courbes $a = f(x)$ conduise à la même valeur pour CeF_3 limite prouve que le mode de substitution n'intervient pas dans la taille de la maille.

Dans les systèmes $\text{CeF}_3\text{-MO}$, MS et MSe l'extrapolation des courbes $V = f(x)$ conduit à la même valeur pour le volume limite.

Nous avons cependant trois modes de substitution :

- excès ou défaut d'anions pour $\text{CeF}_3\text{-BaX}$ ($X = \text{O, S et Se}$)
- excès ou défaut de cations pour $\text{CeF}_3\text{-MgO}$
- mode intermédiaire pour $\text{CeF}_3\text{-MX}$ ($M = \text{Ca et Sr}$)
($X = \text{O, S et Se}$)

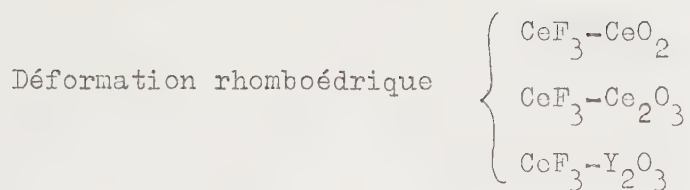
Le mode de substitution ne semble donc pas conditionner le volume de la maille limite.

Pour les déformations de la maille, il est difficile de voir l'influence du mode de substitution : nous résumons les résultats obtenus :

Mode de substitution A

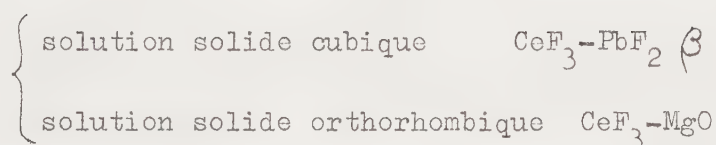
excès, excès ou défaut d'anions

$$\text{solution solide cubique} \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{CeF}_3\text{-MF}_2 \\ \text{CeF}_3\text{-BaO} \\ \text{CeF}_3\text{-ThO}_2 \end{array} \right.$$



Mode de substitution C

lacunes, excès ou défaut de cations



Mode intermédiaire

Nous avons dans ce cas, toute une gamme de structures :
cubique, surstructure cubique, rhomboédrique et orthorhombique.

3) Etude des modes de substitution

Deux causes peuvent influencer le mode de substitution

- nature des cations
- nature des anions.

a) nature des cations

Comme nous l'avons vu précédemment dans les systèmes $\text{CeF}_3\text{-MF}_2$, il existe deux modes de substitution, l'un pour $M = \text{Ca, Sr et Ba}$ à anions interstitiels, l'autre pour $M = \text{Pb}$ à lacunes cationiques (les anions étant identiques dans les deux cas).

Dans les systèmes $\text{CeF}_3\text{-MX}$, nous avons trois modes de substitution

- | | | |
|-----------------------|-----------------------|--------------------------------|
| - lacunes cationiques | $M = \text{Mg}$ | $X = \text{O}$ |
| - excès d'anions | $M = \text{Ba}$ | $X = \text{O}, \text{S et Se}$ |
| - intermédiaires | $M = \text{Ca et Sr}$ | $X = \text{O}, \text{S et Se}$ |

D'après la figure (4) nous pouvons remarquer que :

- avec des cations de taille très supérieure à celle du cérium on a le mode de substitution A.
- avec des cations de taille voisine de celle du cérium on a un mode intermédiaire A + C
- avec des cations de taille très inférieure à celle du cérium on a le mode de substitution C.

La nature des cations semble donc intervenir sur le mode de substitution.

b) nature des anions

Dans les systèmes $\text{CeF}_3\text{-MX}$ ($X = \text{O}, \text{S et Se}$) nous avons les mêmes modes de substitution pour un même cation.

- la nature des anions ne semble donc pas intervenir sur le mode de substitution.

En conclusion, nous pouvons dire que :

- La solubilité est plus étendue du côté de CeF_3 lorsque la variation du volume de la maille dans le domaine de solubilité est petite.
- La nature des anions semble influencer sur les déformations de la maille.
- La nature des cations influe sur le mode de substitution.

RESUME' et CONCLUSIONS

=====

Notre travail se proposait pour but d'étudier les fluorures doubles ou complexes de Ce_{III} ou de Ce_{IV} et d'un autre métal. L'existence de solutions solides étendues de CeF_3 dans les fluorures de métaux divalents de structure fluorine, nous a amené à étudier les phases non stoechiométriques dans les systèmes CeF_3 -oxydes de métaux di, tri et tétravalents et dans les systèmes CeF_3 -sulfures ou sélénures de métaux divalents.

En ce qui concerne le cérium IV, nous avons complété la série des fluorocérates alcalins d'une part en préparant et étudiant les fluorocérates d'ammonium. Nous avons également préparé les composés $M_{II}CeF_6$ avec Ca, Sr et Ba cristallisant dans le système hexagonal type LaF_3 .

Avec le cérium III, nous avons obtenu un certain nombre de composés définis :

- M_3CeF_6 et $M_2M'CeF_6$ où M est un métal alcalin, isotypes de "l'elpasoïte" K_2NaAlF_6 .
- $M_I M_{II} CeF_6$ où $M_I = Na$ et K et $M_{II} = Ca$ et Ba , isotypes du minéral gagarinite récemment décrit par des auteurs soviétiques.
- $K_3 M_{II} CeF_8$ où $M_{II} = Sr$ et Pb dont la maille cristalline présente une analogie surprenante avec celle des "gagarinites".

Nous avons discuté la nature de ces fluorures ternaires ou quaternaires de Ce_{III} ou Ce_{IV} et les avons classés en deux types extrêmes : fluorures doubles ou fluorures complexes d'après les propositions de HOPPE.

Une partie importante de notre travail est consacrée à l'étude des phases non stoechiométriques qui apparaissent dans les systèmes CeF_3 -fluorures, oxydes, sulfures ou sélénures. Bien que différents types de maille cristalline : cubique à faces centrées, rhomboédrique ou

orthorhombique puissent se révéler selon le système considéré, et les proportions des constituants, nous considérons que les structures autres que cubiques à faces centrées sont apparentées à la maille idéale fluorine.

Nous avons étudié :

- les limites de solutions solides
- les mailles cristallines de ces phases non stoechiométriques,
- le mode de substitution par variation des masses volumiques, et discuté les facteurs qui peuvent les conditionner.

Selon le système considéré, deux modes de substitution sont possibles :

- à lacune ou excès d'anions
- à lacune ou excès de cations

des modes de substitution intermédiaire⁸ existent également.

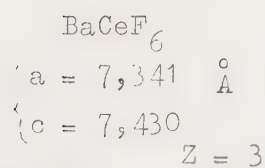
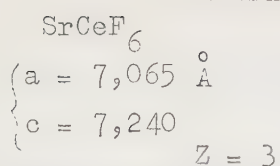
Nos tentatives d'explication des limites de solubilité, des déformations des mailles cristallines et du mode de substitution sont loin d'être satisfaisantes, et il faudra d'autres études encore pour apprécier quels sont les facteurs, stoechiométriques et dimensionnels qui déterminent ces variables. Il n'est pas impossible non plus que la nature des traitements thermiques subis par une phase donnée puisse influencer sur la déformation de la maille ou sur le mode de substitution. Si les quelques essais que nous avons effectués ne nous ont donné aucune indication dans ce sens, la question vaudrait d'être reprise en utilisant d'autres techniques telle que la radiocristallographie en température.

On peut penser, de plus, que ces phases non stoechiométriques, présentant une densité très élevée de défauts de différents types (lacunes ou ions interstitiels) peuvent présenter des propriétés de conductibilité intéressantes. Dans le cas des phases non stoechiométriques de CeF_3 avec un oxyde d'un métal de transition, une étude des propriétés magnétiques pourrait se révéler fructueuse.

Notre travail ne saurait donc être considéré comme définitif. Bien des questions restent sans réponse claire, bien des domaines nouveaux semblent s'offrir à l'investigation, ouvrant un champ très vaste à des recherches futures.

PARTIE ANNEXE
=====

Diffractogrammes des divers composés obtenus



d_{exp}	d_{cal}	I/I_0	h	k	l	d_{exp}	d_{cal}	I/I_0	h	k	l
3,620	3,620	45	0	0	2	3,715	3,715	50	0	0	2
3,530	3,533	40	1	1	0	3,674	3,670	40	1	1	0
3,178	3,175	100	1	1	1	3,290	3,290	100	1	1	1
2,525	2,528	10	1	1	2	2,616	2,610	12	1	1	2
2,041	2,039	75	3	0	0	2,117	2,119	75	3	0	0
1,990	1,993	70	1	1	3	2,050	2,053	70	1	1	3
1,808	1,810	7	0	0	4	1,861	1,857	5	0	0	4
1,775	1,777	75	3	0	2	1,838	1,840 ₅	70	3	0	2
1,716	1,716	50	2	2	1	1,781	1,781 ₅	45	2	2	1
1,610	1,611	8	1	1	4	1,661	1,657	8	1	1	4
1,584	1,587	10	2	2	2	1,645	1,645	8	2	2	2
1,425	1,425	10	$\begin{Bmatrix} 2 \\ 2 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 1 \\ 2 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 4 \\ 3 \end{Bmatrix}$	1,471	$\begin{Bmatrix} 1,469 \\ 1,475 \end{Bmatrix}$ ₅	10	$\begin{Bmatrix} 2 \\ 2 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 1 \\ 2 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 4 \\ 3 \end{Bmatrix}$
1,353	1,354	18	3	0	4	1,400	1,397	18	3	0	4
1,330	1,334	15	1	1	5	1,381	1,377	15	1	1	5
1,315	1,313	30	4	1	1	1,363	1,363 ₅	25	4	1	1

Composés du type M_3CeF_6 et $M_2M'CeF_6$

Cs_3CeF_6 $a = 9,845 \text{ \AA}$
 $Z = 4$

Cs_2RbCeF_6 $a = 9,750 \text{ \AA}$
 $Z = 4$

d_{obs}	d_{cal}	I/I_0	h	k	l	d_{obs}	d_{cal}	I/I_0	h	k	l
3,480	3,481	100	2	2	0	3,443	3,447	100	2	2	0
2,459	2,461	35	4	0	0	2,436	2,437	35	4	0	0
2,007	2,009	45	4	2	2	1,990	1,990	40	4	2	2
1,897	1,895	2	5	1	1	1,880	1,875	2	5	1	1
1,736	1,740	15	4	4	0	1,726	1,723	15	4	4	0
1,551	1,555	10	6	2	0	1,543	1,540	10	6	2	0

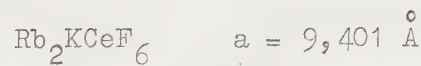
Cs_2KCeF_6 $a = 9,610 \text{ \AA}$
 $Z = 4$

Rb_2CsCeF_6 $a = 9,60 \text{ \AA}$
 $Z = 4$

d_{obs}	d_{cal}	I/I_0	h	k	l	d_{obs}	d_{cal}	I/I_0	h	k	l
5,562	5,550	<1	1	1	1	5,530	5,531	2	1	1	1
						4,797	4,800	<1	2	0	0
3,400	3,398	100	2	2	0	3,400	3,394	100	2	2	0
2,770	2,774	10	2	2	2	2,699	2,771	10	2	2	2
2,407	2,403	25	4	0	0	2,400	2,400	30	4	0	0
						2,200	2,200	<1	3	3	1
1,962	1,962	35	4	2	2	1,958	1,959	35	4	2	2
						1,881	1,883	<1	5 4	1 3	0 1
1,851	1,849	5	5	1	1	1,840	1,845	5	5	1	1
1,697	1,699	15	4	4	0	1,695	1,697	15	4	4	0
1,520	1,520	10	6	2	0	1,513	1,515	10	6	2	0

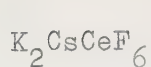


$Z = 4$



$Z = 4$

d_{obs}	d_{cal}	I/I_0	h	k	l	d_{obs}	d_{cal}	I/I_0	h	k	l
5,474	5,475	2	1	1	1	5,430	5,430	2	1	1	1
4,745	4,745	<1	2	0	0	4,700	4,700	1	2	0	0
3,357	3,355	100	2	2	0	3,320	3,323	100	2	2	0
2,741	2,739	10	2	2	2	2,709	2,713	10	2	2	2
2,372	2,372	30	4	0	0	2,350	2,350	30	4	0	0
2,175	2,177	<1	3	3	1	2,160	2,159	1	3	3	1
1,940	1,937	40	4	2	2	1,921	1,919	40	4	2	2
1,860	1,861	<1	5 4	1	0	1,846	1,843	1	5 4	1	0
				3	1					3	1
1,830	1,828	5	5	1	1	1,812	1,810	5	5	1	1
1,680	1,677	15	4	4	0	1,665	1,662	15	4	4	0
1,607	1,605	<1	5	3	1	1,592	1,590	1	5	3	1
1,506	1,500	10	6	2	0	1,490	1,487	10	6	2	0



$$a = 9,360 \text{ \AA}$$

$$Z = 4$$



$$a = 9,262 \text{ \AA}$$

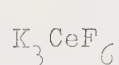
$$Z = 4$$

d _{obs}	d _{cal}	I/I ₀	h	k	l	d _{obs}	d _{cal}	I/I ₀	h	k	l
5,412	5,410	5	1	1	1	5,340	5,342	5	1	1	1
4,680	4,680	2	2	0	0	4,632	4,632	2	2	0	0
2,311	3,309	100	2	2	0	3,275	3,274	100	2	2	0
2,708	2,702	15	2	2	2	2,675	2,673	20	2	2	2
2,340	2,340	35	4	0	0	2,313	2,315	40	4	0	0
2,152	2,150	<1	3	3	1	2,120	2,122	2	3	3	1
1,910	1,911	40	4	2	2	1,890	1,890	45	4	2	2
			5	1	0				5	1	0
1,840	1,836	1	4	3	1	1,818	1,816	1	4	3	1
1,812	1,810	5	5	1	1	1,784	1,782	5	5	1	1
1,655	1,655	15	4	4	0	1,640	1,637	15	4	4	0
1,582	1,582	2	5	3	1	1,564	1,566	1	5	3	1
1,481	1,480	10	6	2	0	1,460	1,463	10	6	2	0



$$a = 9,202 \text{ \AA}$$

$$Z = 4$$



$$a = 9,075 \text{ \AA}$$

$$Z = 4$$

d _{obs}	d _{cal}	I/I ₀	h	k	l	d _{obs}	d _{cal}	I/I ₀	h	k	l
5,320	5,321	5	1	1	1	5,230	5,232	5	1	1	1
4,605	4,602	5	2	0	0	4,540	4,537	5	2	0	0
3,253	3,253	100	2	2	0	3,208	3,208	100	2	2	0
2,655	2,656	25	2	2	2	2,620	2,620	25	2	2	2
2,300	2,302	40	4	0	0	2,265	2,269	45	4	0	0
2,115	2,115	5	3	3	1	2,080	2,082	7	3	3	1
1,880	1,878	50	4	2	2	1,852	1,852	50	4	2	2
			5	1	0				5	1	0
1,805	1,804	2	4	3	1	1,780	1,780	5	4	3	1
1,770	1,773	5	5	1	1	1,745	1,745	7	5	1	1
1,625	1,626	15	4	4	0	1,606	1,604	15	4	4	0
1,555	1,555	2	5	3	1	1,537	1,534	5	5	3	1
1,460	1,457	10	6	2	0	1,430	1,433	10	6	2	0

COMPOSES type "GAGARINITTE"



$$\begin{cases} a = 6,151 \text{ \AA} \\ c = 3,482 \text{ \AA} \end{cases}$$

$Z = 1$



$$\begin{cases} a = 6,350 \text{ \AA} \\ c = 3,619 \text{ \AA} \end{cases}$$

$Z = 1$

d_{exp}	d_{cal}	I/I_0	h	k	l	d_{exp}	d_{cal}	I/I_0	h	k	l
5,330	5,327	15	1	0	0	5,500	5,499	20	1	0	0
3,081	3,076	100	1	1	0	3,177	3,175	100	1	1	0
2,916	2,915	90	1	0	1	3,021	3,023	95	1	0	1
2,305	2,305	20	1	1	1	2,390	2,387	20	1	1	1
2,113	2,116	80	2	0	1	2,191	2,189	80	2	0	1
2,015	2,013	5	2	1	0	2,081	2,078	5	2	1	0
1,776	1,776	50	3	0	0	1,833	1,833	50	3	0	0
1,741	1,743	75	2	1	1	1,805	1,802	80	2	1	1
1,541	1,538	45	2	2	0	1,585	1,587	40	2	2	0
1,474	1,477	10	3	1	0	1,526	1,525	10	3	1	0
1,358	1,360	20	3	1	1	1,407	1,405	25	3	1	1
1,245	1,244	25	4	0	1	1,288	1,285	20	4	0	1
1,164	1,162	15	4	1	0	1,202	1,200	15	4	1	0



$$\begin{cases} a = 6,352 \text{ \AA} \\ c = 3,626 \text{ \AA} \end{cases}$$

$Z = 1$

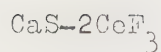
d_{exp}	d_{cal}	I/I_0	h	k	l
5,500	5,501	20	1	0	0
3,200	3,176	100	1	1	0
3,023	3,025	100	1	0	1
2,397	2,391	20	1	1	1
2,195	2,192	90	2	0	1
1,839	1,838	50	3	0	0
1,802	1,804	75	2	1	1
1,587	1,590	45	2	2	0
1,527	1,528	10	3	1	0
1,407	1,409	20	3	1	1
1,286	1,287	25	4	0	1
1,201	1,203	15	4	1	0
			3	2	0



$$\begin{cases} a = 6,502 \text{ \AA} \\ c = 3,808 \text{ \AA} \end{cases} \quad Z = 0,60$$

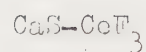
d_{exp}	d_{cal}	I/I_0	h	k	l
5,640	5,640	25	1	0	0
3,250	3,246	100	1	1	0
3,105	3,108	80	1	0	1
2,469	2,478	10	1	1	1
2,265	2,261	60	2	0	1
2,126	2,121	15	2	1	0
1,884	1,879	20	3	0	0
1,857	1,861	85	2	1	1
1,623	1,623	30	2	2	0
1,557	1,555	8	3	1	0
1,440	1,439	15	3	1	1
1,413	1,410	8	4	0	0

Système CaS-CeF₃



$$x = 0,66$$

$$a = 5,75 \text{ \AA} \quad Z = 4$$



$$x = 0,50$$

$$a = 11,35 \text{ \AA} \quad Z = 32$$

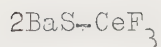
d_{obs}	d_{cal}	I/I_0	h	k	l	d_{obs}	d_{cal}	I/I_0	h	k	l
3,300	3,319	100	1	1	1	3,275	3,276	100	2	2	2
2,875	2,875	30	2	0	0	2,838	2,838	30	4	0	0
2,036	2,033	55	2	2	0	2,540	2,538	5	3	3	2
1,735	1,734	60	3	1	1	2,002	2,006	50	4	4	0
1,440	1,438	5	4	0	0	1,708	1,711	30	6	2	2
1,322	1,319	30	3	3	1	1,641	1,638	5	4	4	4



$$a = 3,964 \text{ \AA} \\ c = 19,125 \text{ \AA} \quad Z = 6$$

d_{obs}	d_{cal}	I/I_0	h	k	l
3,129	3,133	100	1	0	2 -006
2,734	2,732	30	1	0	4
1,932	1,932	50	0	0	10
1,912	1,912	5	1	1	0
1,646	1,644	10	1	1	6
1,630	1,632	30	2	0	2
1,562	1,565	5	2	0	4
1,365	1,366	15	2	0	8
1,351	1,359	10	1	1	10
1,252	1,252	5	1	2	0
1,241	1,242	10	1	2	2

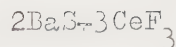
Système BaS-CeF₃



$x = 0,33$

$a = 12,40 \text{ \AA}$

$Z = 32$



$x = 0,60$

$\begin{cases} a = 4,35 \text{ \AA} \\ b = 4,16 \text{ \AA} \\ c = 6,16 \text{ \AA} \end{cases} \quad Z = 2$

d _{obs}	d _{cal}	I/I ₀	h	k	l	d _{obs}	d _{cal}	I/I ₀	h	k	l
3,683	3,679	100	2	2	2	3,501	3,493	100	1	0	1
3,100	3,100	25	4	0	0	3,414	3,416	20	0	1	1
2,770	2,773	2	3	3	2	3,080	3,080	15	0	0	2
2,196	2,192	50	4	4	0	2,989	2,986	20	1	1	0
1,870	1,870	30	6	2	2	2,175	2,175	80	2	0	0
1,792	1,790	5	4	4	4	1,809	1,812	50	1	0	3
						1,780	1,783	2	1	2	1

Système $\text{CaSe}-\text{CeF}_3$

CaSe-2CeF ₃ x = 0,67 a = 5,79 Å Z = 4						CaSe-CeF ₃ x = 0,50 a = 11,45 Å Z = 32					
d _{obs}	d _{cal}	I/I ₀	h	k	l	d _{obs}	d _{cal}	I/I ₀	h	k	l
3,340	3,343	100	1	1	1	3,300	3,305	100	2	2	2
2,898	2,895	30	2	0	0	2,863	2,863	35	4	0	0
2,050	2,047	55	2	2	0	2,560	2,560	2	3	3	2
1,750	1,746	60	3	1	1	2,030	2,024	45	4	4	0
1,448	1,448	5	4	0	0	1,722	1,726	25	6	2	2
1,325	1,328	30	3	3	1	1,651	1,653	5	4	4	4

2 CaSe-CeF₃ x = 0,33

$$\begin{cases} a = 4,01 \text{ Å} \\ c = 19,48 \text{ Å} \end{cases} \quad Z = 6$$

d _{obs}	d _{cal}	I/I ₀	h	k	l
3,256	3,247	100	0	0	6
	3,271		1	0	2
2,832	2,827	30	1	0	4
1,947	1,948	45	0	0	10
1,705	1,706	35	1	1	6
	1,709		2	0	2
1,641	1,636	2	2	0	4
1,410	1,414	10	2	0	8
1,395	1,397	8	1	1	10
1,300	1,301	15	1	2	2

Systeme SrSe-CeF₃

Système BaSe-CeF₃

2 BaSe-3CeF ₃ x = 0,60							2BaSe-CeF ₃ x = 0,33						
$\begin{cases} a = 4,37 \text{ \AA} \\ b = 4,21 \text{ \AA} \\ c = 6,19 \text{ \AA} \end{cases} \quad Z = 2$							$a = 12,51 \text{ \AA} \quad Z = 32$						
d _{obs}	d _{cal}	I/I ₀	h	k	l		d _{obs}	d _{cal}	I/I ₀	h	k	l	
3,572	3,570	100	1	0	1		3,609	3,611	100	2	2	2	
3,477	3,481	30	0	1	1		3,127	3,127	30	4	0	0	
3,095	3,095	25	0	0	2		2,799	2,797	5	3	3	2	
3,036	3,032	25	1	1	0		2,211	2,212	45	4	4	0	
2,525	2,526	7	1	0	2		1,884	1,886	25	6	2	2	
2,185	2,185	90	2	0	0		1,802	1,806	5	4	4	4	
2,105	2,105	60	0	2	0								
1,859	1,866	50	1	0	3								
	1,853			0	1	3							
1,703	1,706	35	1	1	3								
1,475	1,470	7	0	2	3								
1,414	1,413	20	2	1	3								

B I B L I O G R A P H I E
=====

- 1 - W. KLEMM et R. HOPPE
Bulletin Soc. Chim. t 1 1961 p. 15
- 2 - R. HOPPE
Z. Anorg. Allgem. Chem. t 294 1958 p. 135
- 3 - MOISSAN
C.R. Acad. Sci. t 123 1896 p. 148
- 4 - MOISSAN et ETARD
C.R. Acad. Sci. t 122 1896 p. 573
- 5 - MOISSAN
C.R. Acad. Sci. t 131 1900 p. 597
- 6 - E. RIEBACH et U.F.C. KILIAN
Liebigs. Ann. t 368 1909 p. 101
- 7 - WARTENBERG
Z. Anorg. Allgm. Chem. t 244 1940 p. 337
p. 347
- 8 - CUNNINGHAM, FEAY et ROLLIER
J. Am. Chem. Soc. t 76 1954 p. 3361
- 9 - R. HOPPE et K.M. RODDER
Z. anorg. Allgem. Chem. t 313 1961 p.1954
- 10 - R. HOPPE
Angew. Chem. t 71 1959 p.45
- 11 - Sh. T. TALIPOV et K. RAKHMATULLAEV
Uzbeksk Khim Zh. t 9 1961 p. 1

- 12 - Sh. T. TALIPOV, K. RAKHMATULLAEV et Yu PASHPULATOV
Dokl. Akad. Nank Uz. S.S.R. t 7 1964 p. 34
- 13 - C. KELLER et M. SALZER
J. Inorg. Nucl. Chem. t 29 1967 p. 2925
- 14 - H. BODE et E. VOSS
Z. Anorg. Allgem. Chem. t 290 1957 p. 1
- 15 - R.E. THOMA
Inorg. Chem. t 1 1962 p. 220
- 16 - G.A. BUKHALOVA et E.P. BABAEVA
Zh Neorgan. Khim t 3 1966 p. 624
- 17 - C.J. BARTON, J.D. REDMAN et R.A. STREHLOW
J. Inorg. Nucl. Chem. t 20 1961 p.45
- 18 - E. ZINTL et A. UDGARD
Z. Anorg. Allgem. Chem. t 240 1939 p. 150
- 19 - I.A.A. KETELAAR et P.I.H. WILLEMS
Rec. Trav. Chem t 56 1937 p. 29
- 20 - E. ZINTL et U. CROATTO
Z. Anorg. Allgem. Chem. t 242 1939 p.79
- 21 - E.G. IPPOLITOV, L.S. GARASHINA et B.M. ZHIGARNOVOKIN
Dokl. Akad. Nank SSSR t 173(1) 1967 p.101
- 22 - B.P. SOBOLEV, D.A. MINEEV et V.P. PASHUTIN
Dokl. Akad. Nank SSSR t 150 1963 p.791
- 23 - G. BRAUER Handbook of preparative inorganic chemistry (2ème édition)
ACADEMIC Press New-York t 1 1963 p.932
- 24 - TREADWELL - Chimie Analytique
Dunod t 2 1912 p.438

- 25 - B. GAUDREAU - Revue de Chimie minérale
t 2 1965 p.1
- 26 - J.P. BESSE et M. CAPESTAN
Bull. Soc. Chim. t 2 1966 p.577
- 27 - W. ZACHARIASEN
J. Am. Chem. Soc. t 70 1948 p. 2147
- 28 - INSLEY, Mc WAY, THOMA et WHITE
O.R.N.L. p. 42 à 43
- 29 - J.P. BESSE et M. CAPESTAN
C.R. Acad. Scic. t 266 C 1968 Séance 19.2.68
- 30 - L. SHEFT, A.F. MARTIN et J.J. KATZ .
J. Am. Chem. Soc. t 75 1953 p. 5221
- 31 - GATTOW. Angew. Chem. t 72 1960 p. 583
Naturwiss. t 50 1963 P. 152
Acta cryst t 15 1962 p. 419
- 32 - J.P. BESSE et M. CAPESTAN
C.R. Acad. Sci. t 266 C 1968 p. 551
- 33 - J.P. BESSE et M. CAPESTAN
Bull. soc. Chim. t 4 1967 p. 1341
- 34 - J.P. BESSE et M. CAPESTAN
Bull. Soc. Chim. (à paraître)
- 35 - F HUND et FRISKE
Z. Anorg. Allgem. Chem. t 258 1948 p. 198
- 36 - A.V. STEPANOV et E.A. SEVEROV
Dokl. Akad. Nank SSSR t 141 1961 p. 954

- 37 - A.A. VOROUKOW , N.C. SKUMYATSKAYA et Yu PYATENKO
Zh. Strukt. Khim t 3 1962 p. 691
- 38 - J.H. BURNS
Inorg. chem. t 4 1965 p. 881
- 39 - D.M. ROY et R. ROY
J. Electrochem. Soc. t 111 1964 p.421
- 40 - F. HUND
Z. Anorg. Allgem. Chem. t 261 1950 p. 106
- 41 - R.W.G. WYCKOFF
Crystal Structures INTERSCIENCES PUBLISHERS
t 3 1965 p. 375
- 42 - B.P. SOBOLEV, E.G. IPPOLITOV, B.M. ZHIGARNOVSKHIM et L.S. GARASHINA
Izvest Akad. Nank SSR Neorgan Materialy
t 1 (3) 1965 p. 362
- 43 - W. KLEMM et H.A. KLEIN
Z. Anorg. Allgem. Chem. t 248 1941 p. 167
- 44 - H. CROATTO
Gazz. Chim. Ital. t 73 1943 p. 257
- 45 - W. FINKELNBURG et A. STEIN
J. Chem. Phys. t 18 1950 p. 1296
- 46 - W. H. ZACHARIASEN
Acta Cryst. t 4 1951 p. 231
- 47 - N.C. BAENZIGER, J.R. KNUDSON, G.E. HOLDEN et A.I. POPOV
J. Am. Chem. Soc. t 76 1954 p. 4734
- 48 - R.W.G. WYCKOFF Crystal Structure (2ème édition)
INTERSCIENCE PUBLISHERS NEW-YORK t 1 1965 p.241

- 49 - J.B. BESSE et M. CAPESTAN
Bull. Soc. Chim. t 12 1967 p. 4680
- 50 - J.P. BESSE et M. CAPESTAN
Bull. Soc. chim. (à paraître).
- 51 - FOEX C.R. Acad. Sci. t 222 1946 P. 660
- 52 - R.E. THOMA, H. INSLEY et G.M. HEBERT
Inorg. chem. t 5 1966 p. 1222
- 53 - W.H. ZACHARIASEN
Acta Cryst t 1 1948 p. 265
- 54 - W.H. ZACHARIASEN
Acta Cryst t 2 1949 p. 388
- 55 - R. HOPPE et S. SCHNEIDER
Z. Anorg. Allgem. Chem. (à paraître)
- 56 - J.P. BESSE et M. CAPESTAN
Bull. Soc. Chim. (à paraître)
- 57 - M. PATRIE, J. FLAHAUT et L. DOMANGE
Rev. Hautes Tempér. et Réfract. t 2 1965 p.187
- 58 - S.M. GOLABI, J. FLAHAUT et L. DOMANGE
Rev. Hautes tempér. et Réfract. t 2 1965 P.263

TABLE des MATIERES

=====

	Pages
Introduction	1
Mode opératoire et Techniques d'études	3
<u>1ère Partie</u> : COMPOSES du CERIUM IV	8
I - Fluorocérates d'ammonium	9
II - Composés du type $M_{II}CeF_6$	
$M_{II} = Ca, Sr \text{ et } Ba$	22
<u>2ème partie</u> : SYSTEMES CeF_3 - Fluorures alcalins et alcalino-terreux	28
<u>Chapitre 1</u> : Etude des systèmes CeF_3-MF	29
<u>Chapitre 2</u> : Etude des systèmes CeF_3-MF_2	
$M = Ca, Sr, Ba \text{ et } Pb$	36
<u>Chapitre 3</u> : Etude des systèmes $CeF_3-MF_2-M'F$	50
$M = Ca, Sr, Ba \text{ et } Pb; M' = Na \text{ et } K$	
1 - Etude du système à haute température $\Theta \gg 600^\circ C$	51
2 - Etude du système à basse température $\Theta < 600^\circ C$	54
<u>3ème partie</u> :	
<u>Chapitre I</u> : Etude des systèmes CeF_3 -oxydes de métaux di, tri et tétravalents	67

	Pages
1 - Systèmes $\text{CeF}_3\text{-MO}_2$	68
A - $\text{CeF}_3\text{-ThO}_2$	68
B - $\text{CeF}_3\text{-CeO}_2$	71
2 - Systèmes $\text{CeF}_3\text{-M}_2\text{O}_3$	
A - $\text{CeF}_3\text{-M}_2\text{O}_3$ (M = La, Pr et Y)	77
B - $\text{CeF}_3\text{-Ce}_2\text{O}_3$	84
C - $\text{CeF}_3\text{-CeO}_2\text{-CeO}_3$	90
3 - Systèmes $\text{CeF}_3\text{-MO}$	95
4 - Discussion des résultats	103
 <u>Chapitre II</u> : Systèmes $\text{CeF}_3\text{-MS}$ et $\text{CeF}_3\text{-MSe}$	
(M = Ca, Sr et Ba)	106
A - Systèmes $\text{CeF}_3\text{-MS}$	106
B - Systèmes $\text{CeF}_3\text{-MSe}$	120
 DISCUSSION	128
 CONCLUSION	149
 PARTIE ANNEXE	153
 BIBLIOGRAPHIE	167

DEUXIEME THESE

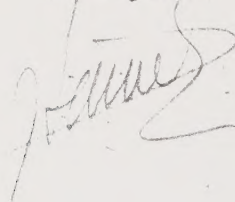
"Contribution de la résonance magnétique nucléaire à
l'étude des monocristaux de composés minéraux."

VU ET PERMIS D'IMPRIMER

(Décret n° 67-750 du 29 Août 1967)

Clermont-Fd, le 25 Mars 1968

Le Doyen,



J. SAUREL

IMPRIMERIE FACULTE DES SCIENCES

CLERMONT-FERRAND

2e trimestre 1968

